

Série A, n° 3699

N° D'ORDRE : 4550

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN LAROCHE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

INGÉNIEUR DES INDUSTRIES CHIMIQUES (NANCY)

1^{re} THÈSE. — **Recherches physiques et chimiques sur l'excitation des gaz dans la torche électronique. Étude de la formation du bioxyde d'azote.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 novembre 1961 devant la Commission d'examen

MM. E. BAUER	<i>Président.</i>
P. LAFFITTE . .	} <i>Examineurs.</i>
P. GRIVET . . .	
M. MAGAT . . .	<i>Rapporteur.</i>

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1961

Série A, n° 3699

N° D'ORDRE : 4550

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN LAROCHE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

INGÉNIEUR DES INDUSTRIES CHIMIQUES (NANCY)

1^{re} THÈSE. — Recherches physiques et chimiques sur l'excitation des gaz dans la torche électronique. Étude de la formation du bioxyde d'azote.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 novembre 1961 devant la Commission d'examen

MM. E. BAUER . . . *Président.*

P. LAFFITTE . . }
P. GRIVET . . . } *Examineurs.*

M. MAGAT . . . *Rapporteur.*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1961



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	JUNG.....	T	Pétrographie.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRENANT.....	T	Anatomie et histologie comparées.	WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste.
BOURCART.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	PRUVOST.....	T	Géologie.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	AMIEL.....	T	Chimie générale.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (Orsay).
WYART.....	T	Minéralogie.	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P. C.B.).
TEISSIER.....	T	Zoologie.	MAY.....	T	Zoologie (Orsay).
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	CHOQUET.....	T	Théorie des fonctions et topologie.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	GUINIER.....	T	Physique des solides.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	JOST.....	T	Physiologie comparée.
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	FORTET.....	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.	MALAVARD.....	T	Aviation.
COULOMB.....	T	Physique du globe.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
COUSIN (M ^{lle}).....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	NORMANT.....	T	Synthèse organique.
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	BÉNARD.....	T	Chimie minérale.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
KASTLER.....	T	Physique (E.N.S.).	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathém.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.) [Orsay].	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P. C.B.).	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	CHADEFAUD.....	T	Botanique.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	LE BRETON (M ^{lle}).....	T	Physiologie générale.
M. MORAND.....	T	Enseignement de physique.	SALEM.....	T	Mathématiques générales.
SOLEILLET.....	T	Physique (P.C.B.).	LELONG.....	T	Mathématiques générales.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	DEVILLERS.....	T	Anatomie et histologie comparées.
DANJON.....	T	Astronomie.	EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	FRANÇON.....	T	Physique (S.P.C.N.).
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphér.	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.G. P.).
EICHHORN.....	T	Biologie végétale (S. P.C.N.).	PISOT.....	T	Techniques mathématiques de la physique
DE CUGNACT.....	T	Biologie végétale (S. P.C.N.).	E. ROCH.....	T	Géologie.
CAUCHOIS (M ^{lle}).....	T	Chimie physique.	SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
THELLIER.....	T	Physique du globe.	TERMIER.....	T	Paléontologie stratigraphique.
L'HERITIER.....	T	Génétique.	ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
GRIVET.....	T	Radioélectricité.	LENNUIER.....	T	Physique (M.G.P.).
PONCIN.....	T	Mécanique générale.	RIZET.....	T	Génétique.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.	ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
QUELET.....	T	Chimie organique.	TONNELAT (M ^{me}).....	T	Relativité.
CAIGNARD.....	T	Géophysique appliqué.	DIXMIER.....	T	Mathématiques (M.P. C.).
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.	SOUCHAY.....	T	Chimie générale.
CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie.			

AIGRAIN.....	T	Électrotechnique générale.	M. JULIA.....	Étude des molécules organiques complexes.
BRUSSET.....		Chimie minérale.	LENDER.....	Biologie animale (S.P.C.N.) [Orsay].
M. LÉVY.....	T	Physique théorique des hautes énergies.	MAGAT.....	Physico-chimie des rayonnements.
CHAIX (M ^{me}).....		Chimie biologique.	QUINTIN (M ^{lle}).....	T Électrochimie.
HUREL-PY (M ^{me}).....		Biologie végétale (P.C.B.).	MONOD.....	T Chimie du métabolisme.
PIAUX.....		Chimie (M.P.C.).	BENOIT.....	T Physiologie animale.
BRUN.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	DE POSSEL.....	T Analyse numérique.
LEDERER.....	T	Chimie biologique.	CHARLOT.....	T Chimie analytique.
DUBREIL (M ^{me}).....	T	Mathématiques.	HAISSINSKY.....	T Radiochimie.
LELONG (M ^{me}).....	T	Mathématiques (E.N.S.).	LEMÉE.....	T Physiologie (B.M.P.V.).
BELLAIR.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	GUÉRIN.....	T Chimie (M.P.C.).
COTTE.....	T	Physique (Orsay).	M. CHATELET.....	Chimie (S.P.C.N.).
J.-E. DUBOIS.....	T	Chimie organique.	JEAN.....	Physique nucléaire et radioactivité.
LAMOTTE.....		Zoologie (E.N.S.).	MATTLER.....	Physique (S.P.C.N.).
André MICHEL.....	T	Chimie (S.P.C.N.).	Louis MICHEL.....	Physique théorique des hautes énergies.
OLMER.....	T	Énergétique générale.	RUMPF.....	Chimie (P.C.B.).
ROUAULT.....	T	Physique générale.	BERGERARD.....	Zoologie (Orsay).
GAUTHIER.....	T	Mécanique appliquée.	BERTEIN.....	Électronique.
BARCHEWITZ.....	T	Chimie physique.	BOUSSIÈRES.....	Chimie des radioéléments.
BROSSEL.....	T	Physique atomique.	COUTURE (M ^{me}).....	Physique (P.C.B.).
BUSER.....		Physiologie comparée.	ELLENBERGER.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
CAMUS.....		Physiologie végétale (3 ^e cycle).	FRANC.....	Biologie animale.
CASTAING.....		Physique générale.	SCHNELL.....	Botanique tropicale.
CURIEN.....		Minéralogie et cristallographie.	STOLKOWSKI.....	Physiologie générale.
MOYSE.....	T	Physiologie végétale (Orsay).	ACHER.....	Chimie biologique (Orsay).
PANNETIER.....		Chimie (S.P.C.N.).	BAUDOIN.....	Biologie animale (P.C.B.).
POSSOMPES.....	T	Zoologie.	BEAUMONT.....	Biologie animale (S.P.C.N.).
PULLMANN.....		Chimie théorique.	BLAMONT.....	Géophysique ionosph.
TEILLAC.....		Physique nucléaire et radioactivité.	BOURREAU.....	Biologie végétale (S.P.C.N.) [Orsay].
TONNELAT.....		Biologie physico-chimique.	D. CURIE.....	Physique (M.G.P.).
VILLE.....	T	Économétrie.	DURAND-DELGA.....	Géologie.
WILLEMART.....		Chimie (P.C.B.).	FRÉON.....	Chimie (P.C.B.).
DODÉ.....	T	Chimie (S.P.C.N.) [Orsay].	HELLER.....	Physiologie végétale.
FREYMANN.....	T	Physique générale.	TORTRAT.....	Calcul des probabilités.
GUINOCHE.....	T	Biologie végétale (Orsay).	CAILLEUX.....	Géologie (S.P.C.N.).
ROLLET.....	T	Chimie (P.C.B.).	MAGNAN.....	Physique (M.P.C.).
JOSIEN (M ^{lle}).....	T	Chimie (P.C.B.).	DAUDEL.....	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
CHEVALLEY.....	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	FOURCROY (M ^{lle}).....	Biologie végétale (S.P.C.N.).
ARNOULT.....	T	Électronique.	BARRAUD.....	T Physiologie cellulaire.
CHAPELLE.....	T	Physique (M.P.C.) [Orsay].	NOIROT.....	Évolution des êtres organisés.
DELANGE.....	T	Mathématiques (Orsay).	FOURES-BRUHAT (M ^{me}).....	T Mécanique analytique et mécanique céleste.
DENY.....	T	Mathématiques (M.G.P.).	VEIL (M ^{lle}).....	Physiologie générale.
GERMAIN.....	T	Mécanique théorique des fluides.	LWOFF.....	T Microbiologie.
LUCAS G.....	T	Géologique.	SIESTRUNCK.....	T Mécanique physique et expérimentale.
ALLARD.....		Chimie physique.	LACOMBE.....	T Métallurgie (Orsay).
BERTHELOT.....		Physique nucléaire et radioactivité.	BROCHARD.....	T Physique P. C. B. (Orsay).
BRICARD.....		Météorologie et physique de l'atmosphère.	CABANNES.....	T Mécanique générale.
ALBE-FESSARD (M ^{me}).....		Psycho-physiologie.	LESIEUR.....	T Mathématiques M.P.C. (Orsay).
FRIEDEL.....		Physique des solides.	MAZET.....	T Mécanique générale (Orsay).

Secrétaire général R. POUILLAIN.

A MES PARENTS,

Modeste témoignage de reconnaissance.

A MES MAÎTRES,

Hommage de respectueuse gratitude.

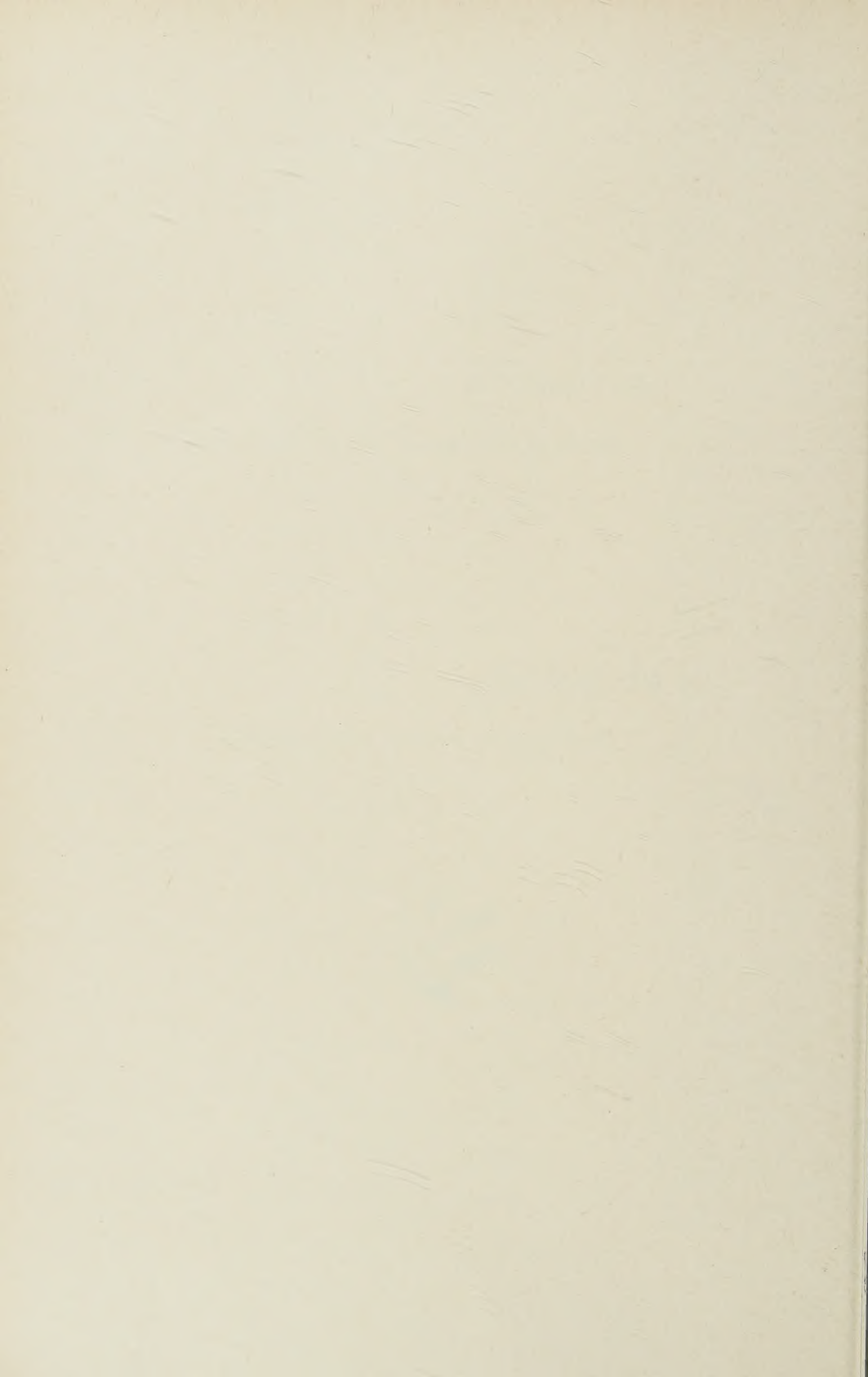


TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	11
CHAPITRE I. — La torche électronique	
1. Appareillage.....	13
2. Fonctionnement.....	15
3. Énergie dissipée.....	16
4. Température des différentes zones.....	19
5. Bilan énergétique.....	20
CHAPITRE II. — Études physiques	
1. Courants de sonde.....	23
2. Concentration et température des électrons.....	28
3. Lignes équipotentielles.....	33
4. Mesures diélectriques.....	35
5. Étude spectrographique.....	39
CHAPITRE III. — Études chimiques	
1. Formation de bioxyde d'azote dans les arcs électriques.....	46
2. Formation de bioxyde d'azote dans la torche électronique.....	49
3. Formation d'acide cyanhydrique dans les décharges électriques.....	56
4. Formation d'hydrazine dans les décharges électriques.....	58
CHAPITRE IV. — Cinétique de la formation du bioxyde d'azote	
1. Mécanisme de formation.....	61
2. Vitesse des réactions élémentaires.....	64
3. Vitesse de formation du bioxyde d'azote-état stationnaire.....	73
4. Vitesse de formation du bioxyde d'azote. Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.....	77
5. Concentration en bioxyde d'azote. Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.....	80
CONCLUSIONS.....	82
BIBLIOGRAPHIE.....	83

NOTATIONS

C_1	Vitesse quadratique moyenne des ions 1.
C_e	Vitesse quadratique moyenne des électrons.
e	Charge de l'électron.
E	Champ électrique.
f_g	Fréquence de choc entre électrons et molécules.
f_0	Fréquence du champ électromagnétique.
f_p	Fréquence propre au plasma.
h	Distance de l'électrode centrale à la sonde.
i_e	Courant électronique.
i_s	Courant de sonde.
j_e	Densité de courant électronique par cm^2 .
k	Constante de Boltzmann.
k_1	Constante de vitesse de la réaction (1).
K_{1-2}	Mobilité des ions 1 dans le gaz 2.
K_c	Constante d'équilibre rapportée aux concentrations.
K_e	Mobilité des électrons.
K_p	Constante d'équilibre rapportée aux pressions partielles.
L_{1-2}	Libre parcours moyen des ions 1 dans le gaz 2.
L_e	Libre parcours moyen des électrons.
M_1	Masse de l'ion 1.
M_A	Masse de la molécule A.
m_e	Masse de l'électron.
n^+	Concentration en ions positifs par cm^3 .
n^-	Concentration en ions négatifs par cm^3 .
n_e	Concentration en électrons par cm^3 .
n_g	Concentration moléculaire par cm^3 .
P	Facteur stérique.
Q_g	Section de choc effective des molécules pour les électrons.
T	Température absolue.
T_e	Température des électrons.
V_0	Potentiel de sonde.
v_1	Vitesse de la réaction (1).
v_e	Vitesse de progression des électrons suivant le champ électrique.
α	Coefficient d'atténuation (chapitre II).
α	Coefficient de recombinaison (chapitre IV).
ϵ_r	Constante diélectrique.
μ	Perméabilité.
σ	Conductibilité (chapitre II).
σ	Diamètre du complexe activé (chapitre IV).

RECHERCHES PHYSIQUES ET CHIMIQUES
SUR L'EXCITATION DES GAZ
DANS LA TORCHE ÉLECTRONIQUE
ÉTUDE DE LA FORMATION DU BIOXYDE D'AZOTE

PAR,

JEAN LAROCHE

INGÉNIEUR DES INDUSTRIES CHIMIQUES (NANCY)

RÉSUMÉ

La torche électronique, décharge électrique en hyperfréquence, est étudiée à l'aide de méthodes électriques et spectrographiques. Des essais de synthèse du bioxyde d'azote sont poursuivis en recherchant les conditions du rendement optimum.

Deux mécanismes sont envisagés pour expliquer la formation du bioxyde d'azote dans la torche électronique : un mécanisme radicalaire et un mécanisme ionique. Les calculs cinétiques montrent que le mécanisme ionique est dominant lorsque la température des gaz est inférieure à 2 600 °K. L'interprétation des résultats expérimentaux confirme la prédominance du mécanisme ionique dans ces conditions.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Sorbonne sous la haute direction de M. le Professeur BAUER et avec les conseils judicieux et les encouragements bienveillants de M. le Professeur MAGAT.

C'est avec la plus profonde reconnaissance que je tiens à remercier mes Maîtres de l'intérêt qu'ils ont constamment porté au développement de ces recherches.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à M. l'Ingénieur général MOREAU, directeur général de l'Office national industriel de l'Azote et à M. PATRY, directeur des Recherches de l'Office national industriel de l'Azote pour les encouragements et les possibilités matérielles qui m'ont permis de poursuivre ce travail.

Je prie M. le Professeur LAFFITTE de trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour les nombreux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer.

Je désire aussi remercier tout particulièrement M. le Professeur MALAVAR qui a obligeamment mis à ma disposition les ressources de son laboratoire de calcul analogique.

Enfin, je ne saurais oublier mes collègues de laboratoire dont l'aide et les conseils m'ont souvent été très précieux.

INTRODUCTION

Traditionnellement, les décharges électriques dans les gaz sont divisées en 2 catégories :

- les décharges d'arc;
- les décharges luminescentes.

L'aspect et la température sont les principaux critères qui permettent de différencier ces 2 catégories car les phénomènes fondamentaux — ionisation et désionisation — sont les mêmes.

La décharge d'arc est éblouissante, a un contour bien défini et s'accompagne d'effets thermiques importants. Les électrodes sont à haute température et émettent par effet thermoionique les électrons qui entretiennent la décharge.

La décharge luminescente n'est pas éblouissante, n'a pas de contour bien délimité et ne s'accompagne pas d'effets thermiques importants. Les électrodes sont à basse température et il n'y a pas d'émission thermoionique, frappées par les ions, elles émettent les électrons secondaires qui entretiennent la décharge.

Les réactions chimiques et les composés chimiques étant très sensibles aux conditions de température, les décharges électriques ont, du point de vue chimique, des actions très différentes suivant qu'elles se classent dans les décharges d'arc ou dans les décharges luminescentes.

C'est ainsi que l'arc électrique détruit les molécules d'ozone tandis que l'effluve, décharge luminescente à faible densité ionique, permet sa formation à partir de l'oxygène.

Nous avons étudié les propriétés d'une décharge, appelée torche électronique, qui s'apparente à la décharge d'arc par la haute température qui y règne mais qui n'est pas entretenue par l'émission thermoionique des électrodes.

Dans le chapitre I, nous décrivons l'appareillage utilisé et le fonctionnement de la torche électronique.

Le chapitre II est consacré à l'étude physique de la torche électronique : mesures électriques et spectrographie.

Le chapitre III se rapporte aux propriétés chimiques de la décharge torche : formation de bioxyde d'azote, formation d'acide cyanhydrique et formation d'hydrazine.

Le chapitre IV consiste en calculs cinétiques pour l'interprétation des résultats du chapitre précédent en ce qui concerne la formation de bioxyde d'azote.



CHAPITRE I

LA TORCHE ÉLECTRONIQUE

La torche électronique est une décharge électrique haute pression qui se produit dans certains gaz sous l'action des hyperfréquences. Cette décharge est attachée à une seule électrode et a l'aspect d'une flamme de chalumeau d'où son nom.

La décharge torche est connue depuis assez longtemps. Elle est signalée pour la première fois par ZILITINKEVICH [70] en 1928. Depuis, elle a été étudiée successivement par MOCHALOV [42-46], par ASAMI et HORI [1], par CRISTESCU et GRIGOROVICI [17] et enfin par COBINE et WILBUR [13].

Nous avons réalisé une torche électronique entretenue par des ondes de fréquence 1 300 MHz avec une puissance de 1 kW.

1. APPAREILLAGE

Le générateur d'ondes hyperfréquences est le magnétron C.S.F. MC 231 qui fonctionne en régime continu; ses caractéristiques sont les suivantes :

Longueur d'onde.....	23 cm
Tension de chauffage.....	6,3 volts
Intensité de chauffage.....	4,25 ampères
Tension anodique max.....	2 800 volts
Courant anodique max.....	1 ampère
Puissance appliquée max.....	2 400 watts
Puissance utile max.....	1 000 watts
Rendement (suivant adaptation).....	45 à 50 p. 100
Champ magnétique max.....	1 200 œersteds
Entrefer.....	45 mm

Les conditions de fonctionnement du magnétron sont rassemblées sur les courbes de la figure 1.

L'énergie haute fréquence est transportée par une ligne coaxiale en laiton avec isolants en polystyrène. Le conducteur intérieur a 10 mm de diamètre et le conducteur extérieur 50 mm. Pour éviter les pertes, le conducteur intérieur est argenté. L'impédance caractéristique est de 92 ohms.

L'adaptation est obtenue à l'aide d'éléments latéraux munis de courts-circuits. Une ligne de mesure permet de déterminer le taux d'ondes stationnaires et, par conséquent, de contrôler l'adaptation.

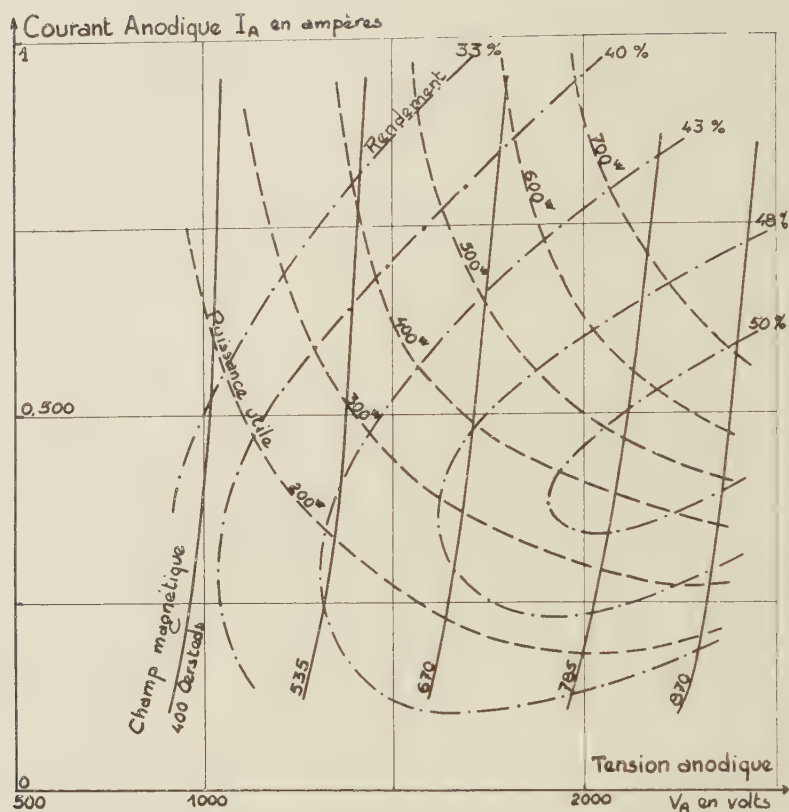


FIG. 1

Alimentation en haute fréquence
Conditions d'oscillation du magnétron

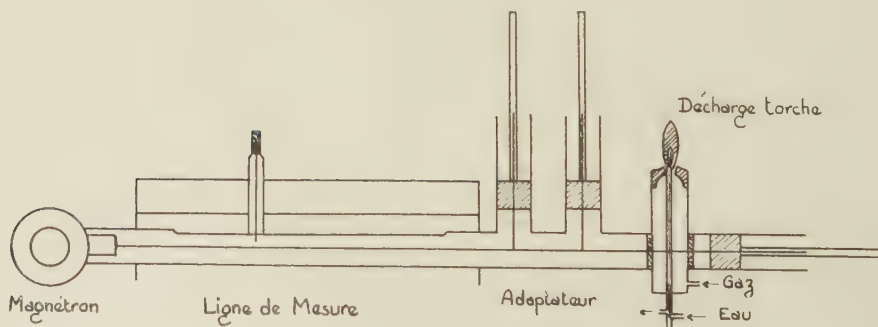


FIG. 2

Décharge torche dans l'air
Montage expérimental : ligne haute fréquence — disposition des électrodes

Sur la figure 2 on voit l'ensemble du montage. Les électrodes sont disposées verticalement et l'électrode centrale est refroidie par une circulation d'eau. Cette circulation d'eau est intercalée grâce à une ligne quart d'onde en court-circuit qui ne perturbe en rien la propagation de l'onde haute fréquence.

Les électrodes ont des formes très simples. L'électrode interne se termine par une tête hémisphérique. L'électrode externe a son extrémité conique avec un diamètre de 20 ou 25 mm. Entre les 2 électrodes on peut souffler un courant de gaz.

2. FONCTIONNEMENT

Lorsque l'énergie haute fréquence est appliquée aux électrodes, il suffit d'approcher un conducteur de l'électrode centrale pendant un court instant pour amorcer la décharge torche.

La décharge se produit ainsi à l'air libre, sans circulation gazeuse. Seuls sont présents les courants de convection qui donnent à cette décharge l'aspect d'une flamme. Tout comme dans une flamme, on distingue plusieurs zones :

- à la base, un liseret violet qui fait auréole sur l'électrode;
- au centre, un dard très lumineux d'une couleur rose pâle;
- entourant le dard, une zone intermédiaire assez étroite de couleur bleutée;
- entourant le tout, une zone très étendue, beaucoup plus pâle que les précédentes. Elle forme un panache qui vacille à son sommet.

Si l'on souffle annulairement un courant d'air, la forme de la torche varie. D'abord le panache diminue en importance, puis toutes les zones se contractent. Enfin, avec un courant assez fort, il ne reste plus qu'un dard de petites dimensions.

Par ailleurs, la direction de la torche est uniquement donnée par les courants gazeux. Si l'on change la direction du courant gazeux la torche suit la nouvelle direction et si l'on approche de cette décharge électrique une électrode secondaire, la direction de la torche n'est pas modifiée.

Décharge dans divers gaz :

La torche fonctionne de façon stable dans les gaz suivants : argon, azote, oxygène, chlore, anhydride carbonique, anhydride sulfureux.

- dans l'argon, la décharge est vacillante, de couleur pourpre et de faible luminosité;
- dans l'azote pur, la torche est plus développée que dans l'air. Les zones sont bien plus nettes et le dard central est rouge très vif;
- dans l'oxygène, la torche est plus petite, beaucoup plus brillante. Le dard central est blanc éclatant;
- dans le chlore, on a une décharge très importante et vacillante. Le dard est fin, long et très brillant. Le panache est pourpre;
- dans l'anhydride carbonique, l'aspect est très voisin de celui dans l'oxygène;
- dans l'anhydride sulfureux, la torche est assez réduite et d'une couleur bleue.

La torche ne fonctionne pas dans les gaz suivants : hydrogène, ammoniac, méthane, butane, (tous ces gaz sont hydrogénés).

Dilués en faible proportion dans l'azote, ces gaz peuvent entretenir le fonctionnement de la décharge torche, mais l'aspect en est beaucoup changé et les conditions de fonctionnement sont moins stables.

Décharge sous pression réduite :

On peut aussi faire fonctionner la torche dans une enceinte sous faible pression.

L'abaissement de la pression modifie l'aspect de la décharge. Plus la pression est basse, plus la décharge est étendue et on passe de façon continue de la décharge torche à la décharge lumineuse. L'aspect caractéristique du régime torche disparaît à 20 cm de mercure.

3. ÉNERGIE DISSIPÉE DANS LA TORCHE ÉLECTRONIQUE

L'énergie dissipée dans la décharge torche peut être recueillie à l'aide d'un calorimètre à circulation d'eau placé au-dessus du montage coaxial suivant le schéma de la figure 3.

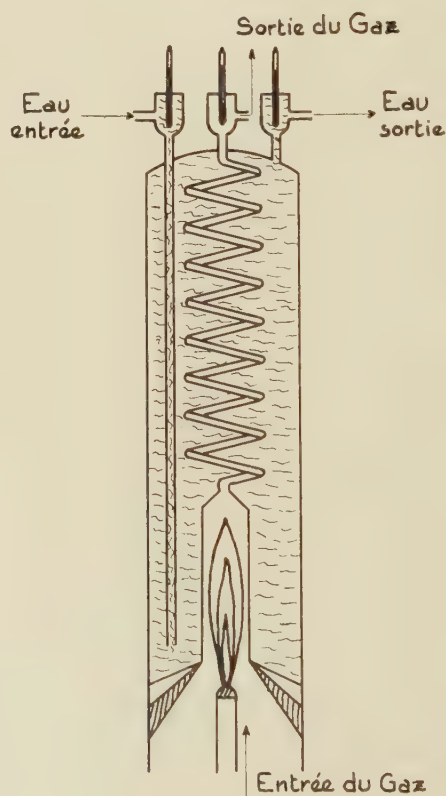


FIG. 3

Calorimètre pour la mesure de la puissance dissipée dans la décharge torche

On règle le débit d'eau du calorimètre de façon que l'élévation de la température de l'eau soit faible. Dans ces conditions, les pertes de chaleur par les parois sont excessivement réduites.

De même, pour que la température du gaz soit bien définie, les surfaces de contact à l'intérieur du calorimètre sont importantes et le gaz sort à une température très voisine de celle de l'eau de circulation. Si bien que l'on peut considérer que toute l'énergie dissipée est communiquée au courant d'eau.

Nous avons fait des mesures avec et sans circulation de gaz pour différentes conditions d'oscillation du magnétron.

Dans les tableaux ci-dessous nous avons rassemblé les mesures effectuées avec la décharge torche dans l'air ou dans l'azote, avec ou sans circulation, les conditions d'oscillation étant précisées.

TABLEAU I

Décharge torche dans l'air sans circulation

Alimentation			Calorimètre débit : 30 l/h	Torche	
Champ magnétique	Courant anodique	Puissance haute fréquence	Élévation de température	Puissance dissipée	Rendement
(ørsteds)	mA	W	°C	W	
825	350	380	4,5	157	0,42
820	400	430	5,5	192	0,45
815	450	500	6	210	0,42
810	500	560	6,5	227	0,41
805	550	610	7	245	0,40

TABLEAU II

Décharge torche dans l'air avec circulation

Alimentation (champ magnétique : 785 ørsteds)		Calorimètre débit : 30 l/h	Torche		
Courant anodique	Puissance haute fréquence	Élévation de température	Débit d'air	Puissance dissipée	Rendement
mA	W	°C	l/h	W	
500	540	6,5	100	227	0,42
500	540	7,2	200	250	0,46
500	540	6,4	300	224	0,42
500	540	6,6	400	230	0,43
450	480	6,1	200	213	0,44
400	405	4,6	200	160	//

TABLEAU III
Décharge torche dans l'azote avec circulation

Alimentation (champ magnétique : 785 œrstedes)		Calorimètre débit : 30 l/h	Torche		
Courant anodique	Puissance haute fréquence	Élévation de température	Débit d'azote	Puissance dissipée	Rendement
mA	W	°C	l/h	W	
500	540	6,7	200	234	0,43
450	480	5,6	200	195	0,41
400	405	4,1	200	143	0,35

On voit que le rendement est le meilleur lorsque la puissance émise par le magnétron est voisine de 500 watts. Bien que le magnétron puisse fournir une puissance haute fréquence de 1 kW, il est conseillé par le fabricant de ne pas l'utiliser de façon prolongée à une puissance supérieure à 700 watts.

Il faut noter que le rendement envisagé précédemment concerne l'énergie haute fréquence. Si nous considérons le rendement à partir du courant continu d'alimentation du magnétron, nous avons un chiffre beaucoup plus petit, de l'ordre de 0,2.

Les dimensions de la torche varient avec la puissance appliquée. Dans le tableau IV nous donnons la hauteur du dard et le volume approximatif du dard pour la torche dans l'air sans circulation avec différentes conditions d'oscillation du magnétron. Nous avons également évalué la densité d'énergie dans le dard.

TABLEAU IV
Décharge torche dans l'air sans circulation

Alimentation (champ magnétique : 825-805 œrstedes)		Torche			
Courant anodique	Puissance haute fréquence	Puissance dissipée	Hauteur du dard	Volume approximatif du dard	Densité de puissance
mA	W	W	mm	cm ³	W/cm ³
350	380	157	27	0,35	450
400	430	192	32	0,45	430
450	500	210	34	0,5	420
500	560	230	35	0,55	420
550	610	245	37	0,6	410

La densité de puissance que l'on peut calculer décroît faiblement quand la puissance dissipée augmente. Dans les conditions de fonctionnement usuelles, cette densité est voisine de 400 W/cm³.

4. TEMPÉRATURE DES DIFFÉRENTES ZONES

Suivant les gaz employés, la torche est plus ou moins chaude. Dans l'argon, il y a un faible dégagement de chaleur. Dans l'azote, au contraire, la température est très élevée, particulièrement dans le dard.

Introduits sous forme de bâtonnets, à peu près tous les corps subissent la fusion dans le dard de la torche à azote. On fond aussi bien les isolants comme le quartz que les conducteurs comme le molybdène.

Nous avons fait des mesures de température dans différentes zones de la torche à azote à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament. Nous avons placé dans le dard l'extrémité d'un bâtonnet de graphite et nous avons déterminé sa température pour différentes hauteurs.

Les conditions des mesures sont les suivantes :

- puissance haute fréquence : 500 watts (champ magnétique 760 œersteds ; courant anodique : 500 mA)
- puissance dissipée dans la torche : 210 watts
- débit d'azote dans la torche : 360 litres/h

Les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous :

2 mm au-dessus de l'électrode.....	2 700 °K
10 mm au-dessus de l'électrode.....	2 220 °K
16 mm au-dessus de l'électrode.....	2 060 °K

Cette dernière mesure correspond au sommet du dard.

Les températures mesurées diffèrent certainement des températures réelles à cause du refroidissement du graphite par conduction et par rayonnement et à cause de la perturbation de la décharge par un conducteur électrique.

CRISTESCU et GRIGOROVICI [17] ont calculé la température des différentes zones de la torche en mesurant la répartition d'intensité dans les bandes spectrales de rotation. Ils ont déterminé des températures nettement supérieures aux valeurs précédentes.

Pour la partie inférieure du dard.....	4 050 °K
Pour la partie supérieure du dard.....	3 600 °K
Pour le panache.....	3 000 °K
Pour le liseret.....	2 540 °K

MOCHALOV [45] a déterminé la température de la zone externe de la décharge torche par la méthode spectroscopique de renversement des raies. Il a obtenu suivant les conditions de fonctionnement, des températures comprises entre 2 000 °K et 2 600 °K.

Nos mesures concernant la partie externe de la décharge diffèrent notablement de celles de CRISTESCU et GRIGOROVICI mais sont en bon accord avec celles de MOCHALOV. Nous pensons que ces différences proviennent des conditions de fonctionnement de la décharge torche et, en particulier, de la vitesse de circulation des gaz (360 l/h dans nos essais).

Les températures réelles dans les conditions de fonctionnement de CRISTESCU et GRIGOROVICI doivent même être supérieures à leurs déterminations. On peut penser, en effet, que dans la décharge torche, la « température de translation » est supérieure à la « température de rotation ».

5. BILAN ÉNERGÉTIQUE

On peut appliquer à la décharge torche les mêmes méthodes de calculs que celles qui sont utilisées pour les flammes, en particulier, on peut écrire l'égalité entre l'énergie entrante et l'énergie sortante.

L'énergie apportée par le courant électrique haute fréquence est emmagasinée par le gaz qui circule dans la décharge torche suivant plusieurs processus : élévation de la température du gaz, dissociation des molécules, ionisation des molécules, excitation des molécules.

Dans une flamme classique, l'énergie est entièrement répartie entre l'élévation de la température du gaz et la dissociation des molécules. Essayons d'évaluer la part d'énergie répartie sur l'ionisation et l'excitation des molécules dans la décharge torche.

On sait que dans les décharges électriques, à la pression atmosphérique, la densité des ions est de l'ordre de 10^{13} ions par cm^3 .

Comme la densité des molécules est voisine de 10^{18} molécules par cm^3 , il y a approximativement une molécule pour 10^5 molécules qui est ionisée. Donc, en première approximation, l'énergie emmagasinée par les ions peut être négligée.

Les mesures effectuées par plusieurs auteurs ont montré que l'énergie rayonnée sous forme de lumière représente 1 à 3 p. 100 de l'énergie totale mise en jeu dans les décharges. L'émission de lumière étant due aux changements d'états des molécules excitées, l'énergie emmagasinée par les molécules excitées est du même ordre de grandeur que l'énergie rayonnée.

En première approximation, nous pouvons également négliger l'énergie emmagasinée par les molécules excitées.

Donc, pour un calcul simplifié du bilan énergétique de la torche électronique, nous pouvons traiter la torche comme une flamme.

Il nous suffit d'écrire l'égalité entre l'énergie dissipée et l'énergie emmagasinée par le gaz de 0 à T °K en tenant compte des dissociations.

TABLEAU V

Bilan énergétique — Décharge torche dans l'azote

Température	Capacité calorifique par mole d'azote de 0° à T°K (énergie emmagasinée)	Puissance dissipée dans la torche (énergie dissipée)	Débit d'azote correspondant
° K	kcal/mole	kcal/h	moles/h
2 000.....	11,5	180	15,7
2 400.....	14,2	180	12,7
2 800.....	16,9	180	10,7
3 200.....	19,6	180	9,2
3 600.....	22,4	180	8
4 000.....	25,2	180	7,1
4 400.....	28	180	6,4

Torche dans l'azote :

Nous avons rassemblé les résultats de nos calculs dans le tableau V. (Au-dessous de 4 500 °K, il n'est pas nécessaire de tenir compte de la dissociation de l'azote).

Si on lit le tableau précédent à l'envers, on voit que pour chaque débit d'azote il y a une température (1^{re} colonne) telle que le bilan thermique est satisfaisant. Cette température est la température calculée de la décharge torche pour le débit correspondant d'azote.

On voit que pour un débit d'azote de 350 litres/h (15,7 moles/h), la température calculée est de 2 000 °K. Expérimentalement, nous avons mesuré pour les gaz sortant du dard avec le débit de 360 litres/h la température de 2 060 °K. Il y a très bon accord entre ces deux résultats.

Torche dans l'air :

Nous devons tenir compte de la dissociation de l'oxygène. Les valeurs les plus récentes pour la dissociation de l'oxygène dans l'air sont données par VAN BEEK-VISSER [59] à l'occasion de son étude de l'équilibre azote-oxygène à haute température.

Nous pouvons dresser un tableau identique au tableau précédent.

TABLEAU VI
Bilan énergétique — Décharge-torche dans l'air

Température	Fraction de dissociation de l'oxygène	Capacité calorifique par mole d'air de 0° à T° K (énergie emmagasinée)	Puissance dissipée dans la torche (énergie dissipée)	Débit d'air correspondant
° K		kcal/mole	kcal/h	moles/h
2 000.....	0,01	11,8	172	14,6
2 400.....	0,03	15	172	11,5
2 800.....	0,10	19,5	172	8,8
3 200.....	0,25	25,8	172	6,7
3 600.....	0,57	36,3	172	4,7
4 000.....	0,84	45,5	172	3,8
4 400.....	0,97	51,7	172	3,3

Comme précédemment, on voit que pour chaque débit d'air, il y a une température des gaz qui équilibre le bilan thermique. Cette température calculée nous permettra par la suite d'interpréter nos résultats expérimentaux.

On peut remarquer que pour un même débit de gaz la température est toujours plus élevée dans le cas d'une circulation d'azote que dans le cas d'une circulation d'air. Ces différences apparaissent nettement sur les courbes de la figure 4.

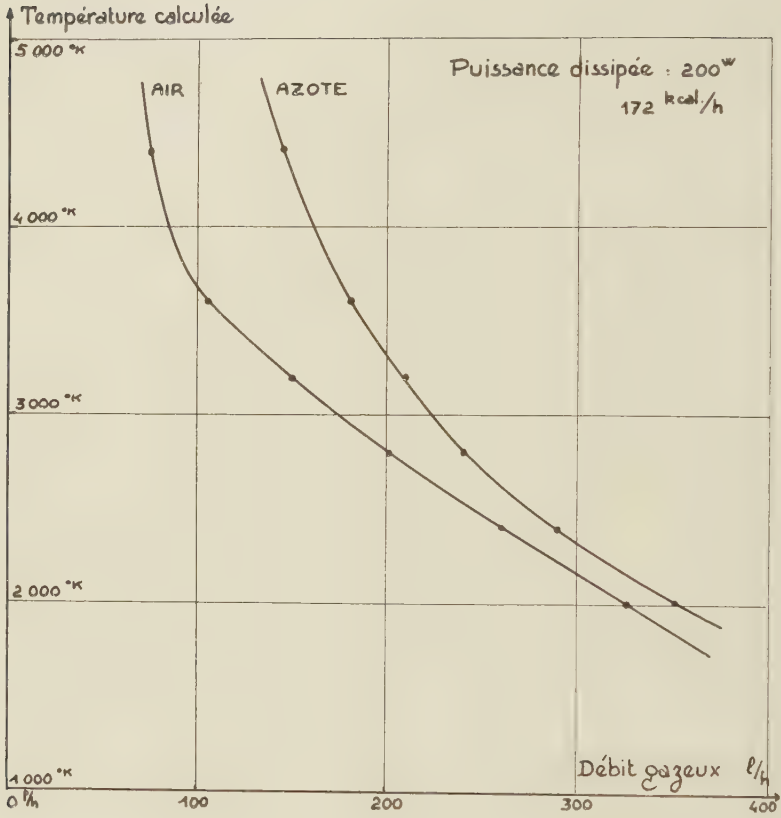


FIG. 4

Variation de la température dans la décharge torche en fonction du débit gazeux

CHAPITRE II

ÉTUDES PHYSIQUES

1. COURANTS DE SONDE

La mesure des courants de sonde fournit des renseignements sur la concentration et sur l'énergie des différentes particules chargées présentes dans une décharge électrique.

Afin d'effectuer la mesure des courants de sonde, nous avons disposé, au-dessus de l'électrode centrale, une électrode auxiliaire de mesure qui peut se déplacer le long de l'axe de la décharge. Cette électrode est refroidie par un courant d'eau et sa position est repérable grâce à un montage à crémaillère.

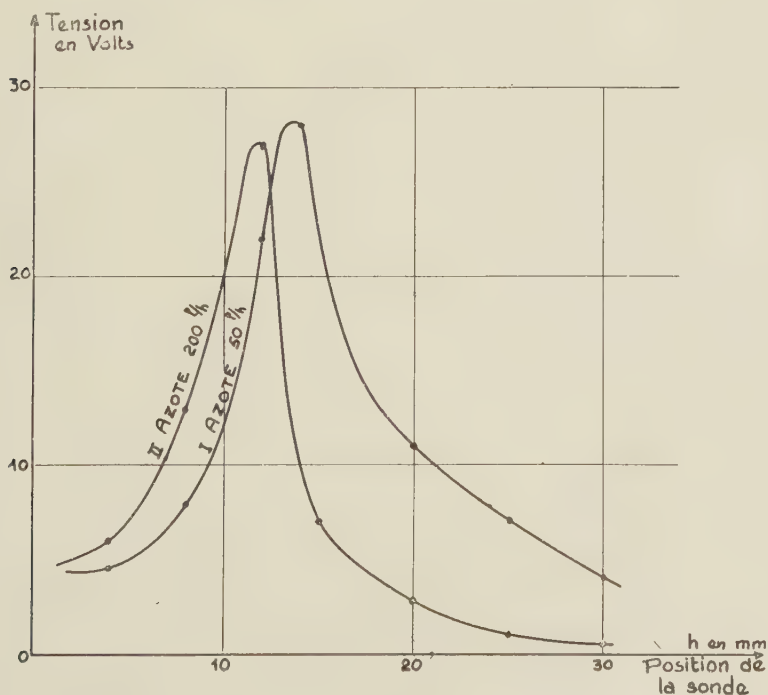


FIG. 5

Courants de sonde sans tension auxiliaire :
décharge torche dans l'azote

Deux catégories de courants de sonde ont été mesurées :

- les courants recueillis sans application de tension auxiliaire;
- les courants recueillis avec application de tension auxiliaire entre l'électrode centrale et l'électrode de mesure.

a. COURANT DE SONDE SANS TENSION AUXILIAIRE

Si l'on mesure la différence de potentiel entre l'électrode centrale et la sonde, on observe qu'il existe une différence de potentiel importante entre ces 2 électrodes. La sonde est toujours à un potentiel positif par rapport à l'électrode centrale, la différence de potentiel étant de quelques dizaines de volts. Cette différence de potentiel qui dépend de la position de la sonde passe par un maximum quand la sonde est exactement au sommet du dard.

Sur la figure 5, nous avons tracé les courbes qui relient la différence de potentiel à la position de la sonde.

La position est caractérisée par la distance h de l'électrode centrale à la sonde. La courbe I correspond à une décharge dans l'azote avec un débit gazeux de 50 litres/h. La courbe II correspond à une décharge dans l'azote avec un débit gazeux de 200 litres/h. Pour les 2 courbes, la puissance dissipée dans la décharge est la même : 227 watts.

Sur la figure 6, les courbes I et II sont relatives aux décharges dans l'air. La courbe I correspond à une décharge dans l'air libre. La courbe II correspond à une décharge dans l'air avec un débit gazeux de 200 litres/h.

La puissance dissipée est également de 227 watts.

Gradient de potentiel dans le dard.

Il est bien connu qu'il existe un gradient de potentiel de courant continu tout le long des décharges hautes fréquences. Ce gradient de potentiel est dû à un déplacement d'ensemble des ions. Dans le cas de la décharge torche à l'air libre, ce sont les courants de convection qui entraînent les ions. Sur la figure 6 on voit que la tension maximum est plus grande dans le cas de la convection libre (courbe I), que dans le cas de la convection forcée (courbe II).

On peut remarquer que le maximum de tension apparaît quand la sonde est exactement au niveau du sommet du dard. Au-dessous de cette position, il se forme une auréole sur la sonde; au-dessus, il n'y a aucune auréole, les ions qui arrivent sur la sonde ont beaucoup moins d'énergie.

On voit sur la figure 5 que, pour la décharge dans l'azote, le gradient de potentiel dans le dard est de 18 volts/cm et sur la figure 6 que, pour la décharge dans l'air, ce gradient est de 10 volts/cm.

Ces chiffres sont comparables aux gradients de potentiel qui existent dans les arcs électriques [14]. Ainsi, pour un arc de 10 ampères, à la pression atmosphérique, le gradient de potentiel est de 22 volts/cm dans l'azote, et de 10 volts/cm dans l'air.

Chute de tension cathodique.

On peut également déduire des courbes des figures 5 et 6 la valeur de la chute de tension sur l'électrode centrale :

- pour l'azote, cette tension est de l'ordre de 5 volts et correspond grossièrement à l'excitation du premier niveau de résonance : $A^3\Sigma_u^+$ à 6 eV;

— pour l'air, la chute de tension sur l'électrode centrale est beaucoup plus grande : de l'ordre de 10 volts; elle se rapproche du potentiel d'ionisation de l'oxygène : 12,5 volts.

Pour un arc de 10 ampères dans l'air, à la pression atmosphérique, la chute de tension à la cathode est également de l'ordre de 10 volts.

La règle générale [14] veut que la chute de tension cathodique dans un arc haute pression soit de l'ordre de grandeur du potentiel d'ionisation du gaz ayant le plus bas potentiel d'ionisation. Ce qui signifie que l'ionisation est produite par un seul choc électronique.

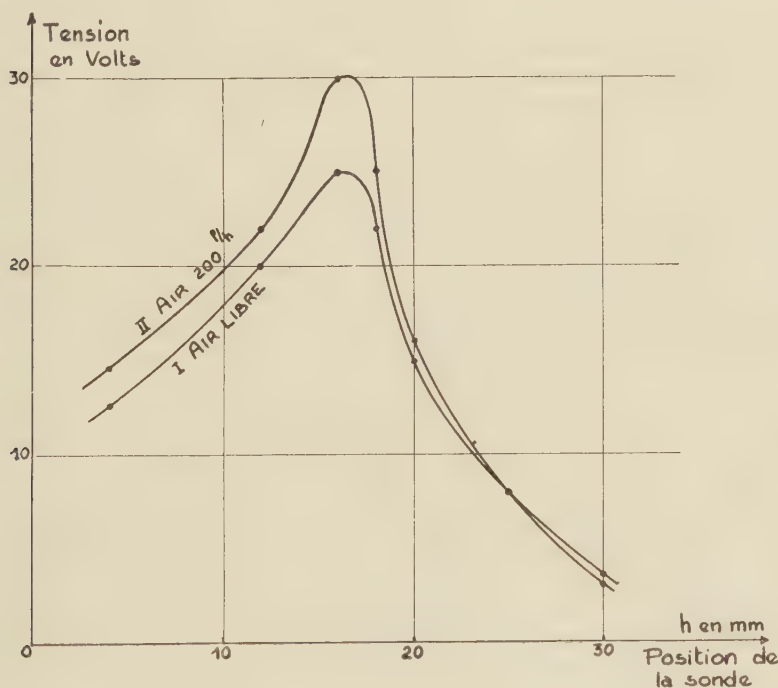


FIG. 6

Courants de sonde sans tension auxiliaire :
décharge torche dans l'air

La chute de tension cathodique doit donc être voisine de 12,5 volts pour un arc dans l'air, et de 15,8 volts pour un arc dans l'azote.

La chute de tension cathodique de la décharge torche est effectivement voisine de 12,5 volts pour l'air, mais elle s'écarte énormément de 15,8 volts pour l'azote. Il faut admettre pour ce dernier cas que l'ionisation se produit par un processus cumulatif en au moins 3 étapes, la première étant l'état excité $A^3\Sigma_u^+$.

Les résultats précédents montrent que le processus d'ionisation de l'azote dans la décharge torche est différent du processus dans l'arc électrique haute pression. Cette différence est à rapprocher du fait que dans la décharge torche il n'y a pas émission thermoionique de l'électrode.

b. COURANT DE SONDE AVEC TENSION AUXILIAIRE

Un montage potentiométrique alimenté par un ensemble de piles électriques nous a permis d'appliquer des tensions variables entre l'électrode centrale et la sonde (de $-1\,000$ volts à $+1\,000$ volts). Ce montage est représenté sur la figure 7.

Un milliampèremètre et un voltmètre mesurent i_s , intensité du courant de sonde, et V , tension entre l'électrode centrale et la sonde.

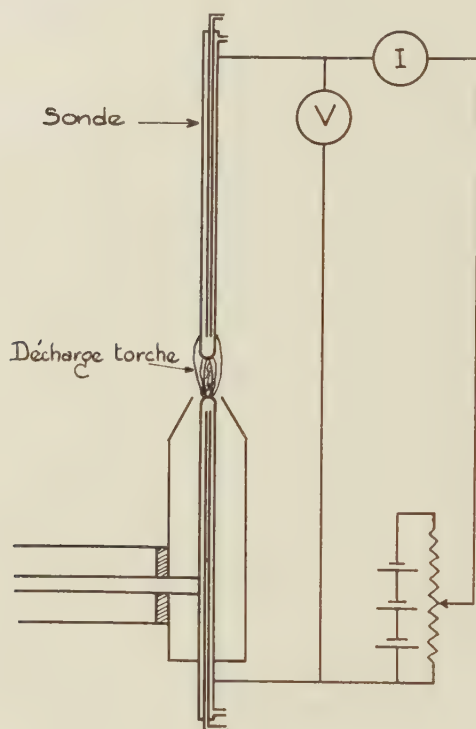


FIG. 7

Mesure des courants de sonde avec tension auxiliaire

On peut tracer pour chaque position h de la sonde, une courbe $i_s = f(V)$ qui donne l'intensité du courant qui s'écoule dans la sonde en fonction de la tension appliquée à la sonde. On compte positivement la tension lorsque la sonde a un potentiel positif par rapport à l'électrode centrale. On obtient ainsi pour les valeurs de h comprises entre 5 mm et 40 mm une famille de courbes relatives aux différentes zones de la torche.

Sur la figure 8, nous avons tracé les courbes relatives à la décharge torche dans l'azote avec un courant gazeux de 50 litres/h et une puissance dissipée de 227 watts.

Pour h compris entre 5 et 14 mm, les courbes s'apparentent aux courbes représentatives des courants de sonde dans les décharges lumineuses. La portion

descendante de gauche correspond à l'apport des charges positives des ions attirés par la sonde. La portion ascendante correspond à un apport d'électrons qui s'ajoute progressivement à l'apport de charges positives. La portion descendante de droite correspond au courant dit de saturation. Tous les ions positifs et tous les électrons présents dans la décharge sont écoulés par la sonde. Tant qu'il n'y a pas d'ionisation supplémentaire, le courant n'augmente pas.

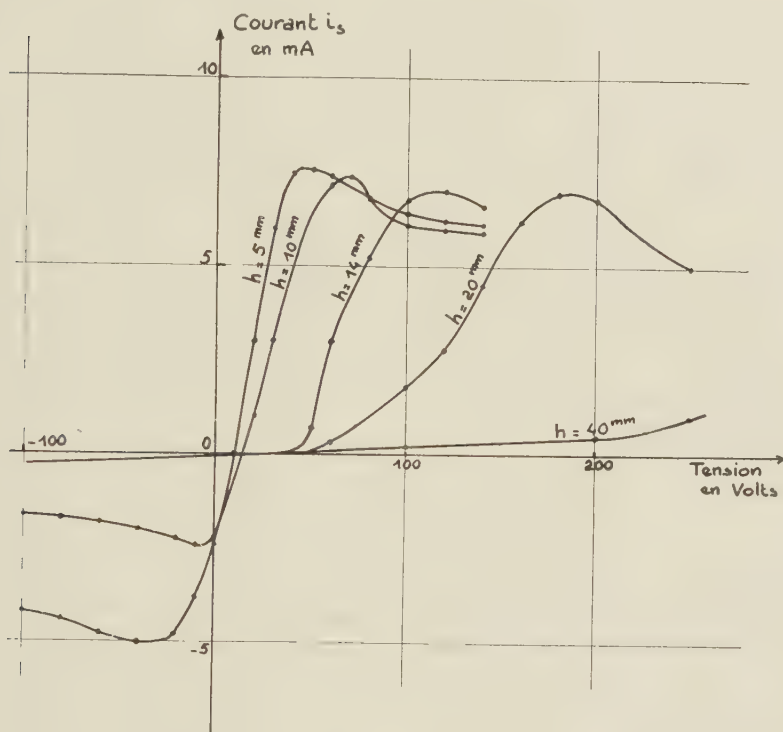


FIG. 8

Courants de sonde avec tension auxiliaire :
décharge torche dans l'azote

Pour h supérieur à 14 mm, les courbes sont moins classiques. Le courant provenant des ions positifs est pratiquement nul et il faut une différence de potentiel importante pour recueillir le courant électronique de saturation.

Pour cette famille de courbes caractéristiques, on voit que la hauteur $h = 14$ mm correspond à une zone de transition et on peut remarquer, comme précédemment, que pour $h = 14$ mm, la sonde est exactement placée au sommet du dard. Les propriétés électriques du dard et du panache qui l'enveloppe sont donc excessivement différentes.

Si le dard s'apparente, de ce point de vue, à la colonne des décharges lumineuses, le panache présente des caractéristiques moins définies, c'est une zone de transition où les ions et les électrons sont entraînés par les courants de convection.

2. CONCENTRATION ET TEMPÉRATURE DES ÉLECTRONS

LANGMUIR a établi une théorie des courants de sonde qui permet de calculer la concentration et la température des électrons présents dans un plasma, c'est-à-dire, dans la partie homogène des décharges électriques.

On suppose tout d'abord que les électrons ont une répartition de vitesse suivant la loi de Maxwell, ce qui permet de définir une température des électrons T_e qui est reliée à la vitesse quadratique moyenne des électrons C_e par la relation :

$$1/2 m_e C_e^2 = 3/2 k T_e$$

k étant la constante de Boltzmann et m_e la masse de l'électron.

En appliquant la relation de Boltzmann [14] relative à la répartition des charges en fonction de la distance dans un champ électrostatique uniforme, on peut écrire :

$$n_{es} = n_{ep} \exp \left(-\frac{eV_0}{kT_e} \right)$$

n_{es} est la concentration en électrons à la surface de la sonde;

n_{ep} est la concentration en électrons dans le plasma;

e la charge de l'électron;

V_0 le potentiel de la sonde par rapport au plasma.

Exprimée en intensité de courant, cette relation devient :

$$i_{es} = i_{ep} \exp \left(-\frac{eV_0}{kT_e} \right)$$

i_{es} est le courant électronique qui s'écoule dans la sonde;

i_{ep} est le courant électronique qui correspond à la saturation (portion descendante de droite des caractéristiques de sonde).

a. TEMPÉRATURE DES ÉLECTRONS

Si on considère 2 valeurs du courant électronique i_{es1} et i_{es2} , on peut écrire :

$$\frac{i_{es2}}{i_{es1}} = \exp \left(-\frac{eV_{02} - eV_{01}}{kT_e} \right)$$

En prenant

$$V_{02} - V_{01} = -(\Delta V_0)_{2-1}$$

on a :

$$\text{Ln} \frac{i_{es1}}{i_{es2}} = \frac{e (\Delta V_0)_{2-1}}{kT_e}$$

$$e = 1,59 \cdot 10^{-12} \text{ ergs/volts}$$

$$k = 1,37 \cdot 10^{-12} \text{ ergs/}^\circ\text{K}$$

d'où :

$$T_e = \frac{11\,600 (\Delta V_0)_{2-1}}{\text{Ln} \frac{i_{es1}}{i_{es2}}}$$

On obtiendra facilement la température T_e si on trace la courbe $\text{Ln } i_{es} = f(V)$, il suffit de considérer la pente de la courbe obtenue.

Cette courbe $\text{Ln } i_{es} = f(V)$ se déduit très facilement de la courbe tracée précédemment $i_s = f(V)$; il suffit de prendre comme origine pour l'intensité i_{es} l'ordonnée correspondant au point le plus bas de la caractéristique. Pour obtenir i_{es} il faut, en effet, ajouter au courant de sonde mesuré i_s le courant d'ions positif qui correspond à la partie de gauche de la caractéristique.

On obtient ainsi les courbes de la figure 9.

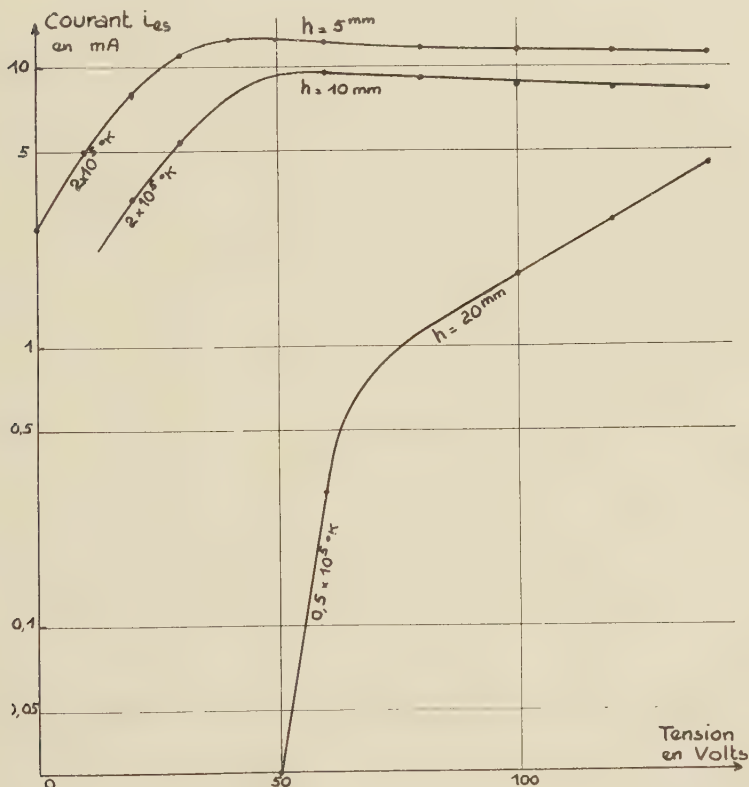


FIG. 9

Courants de sonde avec tension auxiliaire :
décharge torche dans l'azote

La partie rectiligne de gauche permet de déterminer la température électronique à l'aide de la formule précédente que l'on peut écrire très simplement :

$$T_e = 11\,600 (\Delta V)_e$$

pour

$$\frac{i_{es2}}{i_{es1}} = \varepsilon = 2,718.$$

Pour les différentes positions de la sonde, on obtient les résultats du tableau VII, h représentant la distance entre l'électrode centrale et la sonde.

TABLEAU VII
Température des électrons

h	$(\Delta V)_z$	T_e
mm	volts	° K
5.....	17,2	2.10^5
10.....	17,2	2.10^5
20.....	4,3	$0,5.10^5$

On voit que dans le dard, la température électronique est uniforme et égale à 2.10^5 °K. Au-dessus du dard, la température électronique baisse énormément et pour $h = 20$ mm, soit 6 mm au-dessus du sommet du dard, elle n'est plus que $0,5.10^5$ °K.

On sait que l'énergie est égale à $: 3/2 kT_e$ et s'exprime en ergs si $k = 1,37.10^{-16}$ ergs/°K, en eV si $k = 8,64.10^{-5}$ eV/°K.

La conversion en électron-volts a été effectuée dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII
Énergie des électrons

h	T_e	$W = 3/2 k T_e$
mm	° K	eV
5.....	2.10^5	26
10.....	2.10^5	26
20.....	$0,5.10^5$	6,5

Dans le dard, les électrons ont une énergie qui permet l'ionisation de l'azote et de l'oxygène, il n'en est pas de même en dehors du dard.

b. CONCENTRATION DES ÉLECTRONS

On peut calculer n_e concentration des électrons par cm^3 à partir de j_e intensité du courant de sonde pour une section de 1 cm^2 de décharge, à l'aide de la relation :

$$j_e = n_e e v_e$$

ou v_e , vitesse de progression des électrons suivant le champ, s'exprime en fonction de E champ électrique et de K_e mobilité des électrons par :

$$v_e = K_e E$$

K_e peut être calculé à partir de la formule générale [14] qui donne la mobilité K_{1-2} des ions de masse M_1 dans un gaz de particules de masse M_2

$$K_{1-2} = \frac{0,815 e L_{1-2}}{M_1 C_1} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_2} \right)^{1/2}$$

C_1 est la vitesse quadratique moyenne des ions 1 et L_{1-2} le libre parcours moyen des ions 1 dans le gaz 2.

Pour les électrons, cette formule devient :

$$K_e = \frac{0,815 e L_e}{m_e C_e} \left(\frac{m_e + M_2}{M_2} \right)^{1/2}$$

e est la charge de l'électron égale à : $1,6 \cdot 10^{-12}$ ergs/volts;

m_e est la masse de l'électron égale à : $9 \cdot 10^{-22}$ g;

C_e vitesse quadratique moyenne des électrons se calcule simplement à partir de la température électronique.

$$C_e = \left(\frac{3kT_e}{m_e} \right)^{1/2}$$

L_e libre parcours moyen des électrons, est donné par la formule :

$$L_e = \frac{1}{n_g Q_g}$$

Q_g est la section de chocs effective des molécules pour les électrons;

n_g le nombre de molécules par cm^3 .

Pour l'azote, $Q_g = 0,78 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ [18]; et, à $2\,730^\circ\text{K}$, $n_g = 2,7 \cdot 10^{-18} \text{ molécules/cm}^3$; d'où, $L_e = 4,75 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$.

Comme le terme $\frac{m_e + M_2}{M_2}$ est très voisin de l'unité, la formule précédente peut s'écrire :

$$K_e = \frac{1,02 \cdot 10^7}{(T_e)^{1/2}}$$

pour les mesures effectuées à différentes hauteurs dans la torche, les valeurs de K_e sont données dans le tableau IX.

TABLEAU IX
Mobilité des électrons

h	T_e	K_e
mm	$^\circ\text{K}$	
5.....	$2 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^3$
10.....	$2 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^3$
20.....	$0,5 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^3$

La connaissance de K_e va nous permettre de calculer facilement la concentration électronique n_e d'après la formule précédente.

$$j_e = n_e e v_e$$

que l'on peut écrire :

$$j_e = n_e e K_e E$$

Si j_e est exprimé en ampères par cm^2 , e doit être exprimé en coulomb : $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ coulombs.

La section du dard de la décharge torche est approximativement de $0,2 \text{ cm}^2$ (diamètre 5 mm).

Le courant électronique de saturation j_e et le gradient de potentiel E se déterminent d'après les courbes de la figure 19.

TABLEAU X
Concentration des électrons

h	j_e	E	K_e	n_e
mm	A/cm ²	V/cm		(par cm ³)
5.....	0,065	80	$2,3 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^{12}$
10.....	0,050	50	$2,3 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^{12}$
20.....	0,005	35	$4,6 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^{11}$

Les chiffres obtenus pour la concentration électronique paraissent faibles. Ils sont très différents des valeurs généralement admises pour la colonne des arcs électriques : 10^{14} électrons par cm^3 . Aussi, on peut mettre en doute la validité de la technique des courants de sonde pour la détermination de la concentration électronique (l'évaluation de la section du dard est très approximative, la mobilité des électrons est mal connue).

COBINE [13], après des calculs similaires aux calculs précédents, ne retient qu'un ordre de grandeur : 10^{13} électrons par cm^3 . SUITS [14], pour la colonne de l'arc électrique dans l'azote, a déterminé la concentration de : $3,9 \cdot 10^{13}$ électrons par cm^3 .

Nos résultats semblent trop faibles d'un facteur voisin de 10. Nous évaluerons la concentration électronique dans le dard de la décharge torche à : $2 \cdot 10^{13}$ électrons par cm^3 .

La détermination de la température électronique ($2 \cdot 10^5$ °K) est par contre beaucoup plus précise et se rapproche du résultat de COBINE [13] : $1,34 \cdot 10^5$ °K.

Les courbes de la figure 10 montrent que le changement de débit du gaz ou l'introduction d'une petite quantité de méthane n'apportent que peu de modifications aux caractéristiques électriques de la décharge torche.

On peut conclure que, lorsque l'azote est le gaz dominant et quel que soit le débit d'azote, la concentration des électrons dans le dard de la décharge torche est voisine de $2 \cdot 10^{13}$ électrons par cm^3 .

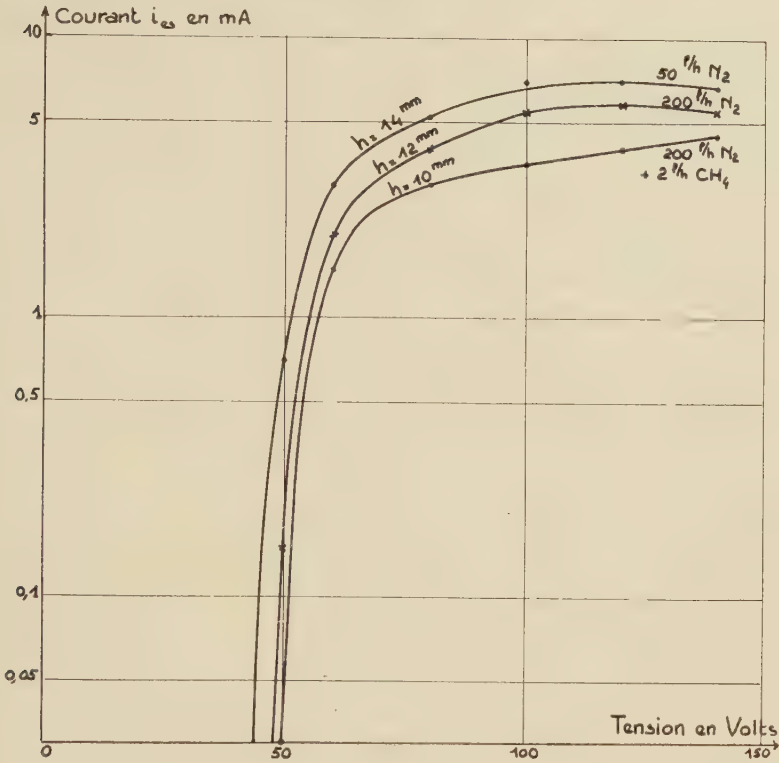


FIG. 10

Courants de sonde avec tension auxiliaire :
décharge torche dans les mélanges azote-méthane

3. LIGNES ÉQUIPOTENTIELLES

A l'aide d'une cuve analogique, nous avons déterminé la répartition des lignes équipotentielles autour des électrodes d'une configuration identique à celle de notre montage expérimental.

L'ensemble des 2 électrodes étant de révolution autour de l'axe commun, nous avons utilisé une cuve analogique spéciale pour ensembles de révolution.

Comme modèle correspondant à l'électrode centrale, nous avons utilisé un secteur de 10 cm de rayon, soit 20 fois le rayon de l'électrode réelle. Et comme modèle correspondant à l'électrode extérieure, un secteur de 25 cm d'ouverture, soit également 20 fois l'ouverture de l'électrode réelle.

Les lignes équipotentielles déterminées sont tracées en traits pleins sur la figure 11. On voit que le gradient de potentiel est à peu près constant dans toutes les directions, au voisinage du sommet de l'électrode centrale.

Le champ électrique n'ayant aucune direction préférentielle, nous pouvons conclure que la direction de la décharge sera déterminée par un autre facteur que le champ électrique. Nous avons effectivement observé que la direction de la décharge est déterminée par les courants de convection.

Pour obtenir la répartition des lignes équipotentiellles lorsque la décharge torche est amorcée, nous avons simulé le dard en plaçant dans la cuve analogique, en contact avec l'électrode centrale, un conducteur assez résistant électriquement, de forme homothétique à celle du dard.

Nous avons réalisé ce modèle en utilisant un revêtement de papier graphité, qui nous donnait une conductibilité électrique bien inférieure à celle des électrodes, mais bien supérieure à celle du bain, tout comme dans la réalité le dard est bien plus conducteur que l'air.

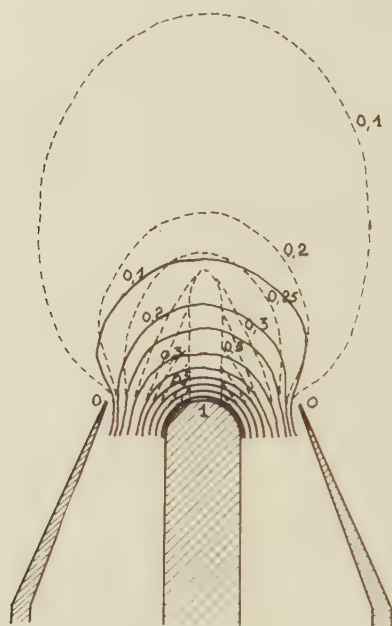


FIG. 11

Lignes équipotentiellles :
détermination de la cuve analogique

Sur la figure 11, les lignes en pointillés représentent la répartition des lignes équipotentiellles pour le fonctionnement simulé de la décharge. On voit que ces lignes sont beaucoup moins espacées en dehors de la zone de la décharge.

Ceci nous permet de comprendre pourquoi une lampe au néon brille de façon plus intense lorsqu'elle est rapprochée de la torche allumée que lorsqu'elle est rapprochée seulement des électrodes. A une dizaine de centimètres des électrodes, le champ est plus intense lorsque la torche est allumée que lorsque la torche est éteinte.

4. MESURES DIÉLECTRIQUES

a. CONSTANCE DIÉLECTRIQUE

Nous avons cherché à déterminer la constante diélectrique du milieu ionisé à l'aide de la méthode mise au point par BRUMA [11].

Il s'agit d'une méthode de zéro qui utilise une cavité résonnante excitée en ondes centimétriques à sa fréquence propre de résonance : l'échantillon est introduit suivant l'axe de la cavité, la fréquence propre du résonateur glisse, on compense ce glissement par déformation de la paroi de la cavité de façon à rétablir la résonance. La constante diélectrique est calculée à partir du déplacement d'un piston axial repéré à l'aide d'une tête micrométrique.

La constante diélectrique des composés usuels est supérieure à l'unité, leur introduction dans la cavité provoque un abaissement de la fréquence de résonance, cet abaissement est compensé en retirant le piston de la cavité.

Sur la figure 12 on a schématisé le montage expérimental qui comprend principalement une cavité de mesure et deux cavités auxiliaires. Il fonctionne à une longueur d'onde de 10 cm environ.

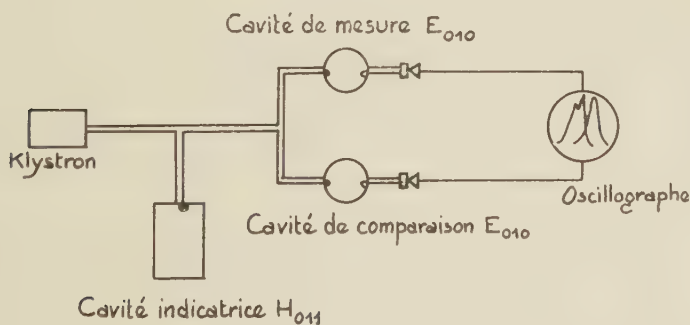


FIG. 12

Mesures diélectriques avec cavité :
ligne de mesure

Sur la figure 13 on a représenté le dispositif qui permet de faire fonctionner la décharge torche dans la cavité de mesure avec les conditions habituelles : pression atmosphérique, circulation de gaz.

Pour effectuer une mesure, on met la cavité en résonance sans appliquer l'énergie haute fréquence aux électrodes, puis on amorce la décharge, on observe sur l'oscilloscope que les courbes de résonance se déplacent et que l'introduction de la torche correspond à une *augmentation* de la fréquence de résonance de la cavité. Cette augmentation doit être compensée en introduisant le piston dans la cavité. Dans nos conditions expérimentales, il nous a été impossible de compenser cette augmentation, la course du piston étant insuffisante.

Du fait qu'il y a augmentation de la fréquence de résonance de la cavité, nous déduisons que la constante diélectrique du milieu ionisé, que constitue la décharge torche, est inférieure à l'unité.

Interprétons ce résultat.

TONKS et LANGMUIR [58] ont été les premiers à établir la théorie des « plasma ». En écrivant l'équation du mouvement d'un électron, au sein d'un groupe d'ions immobiles, ils ont montré qu'il existait une fréquence propre d'oscillation des électrons du plasma donnée par la formule :

$$f_p = \left(\frac{n_e e^2}{\pi m_e} \right)^{1/2}$$

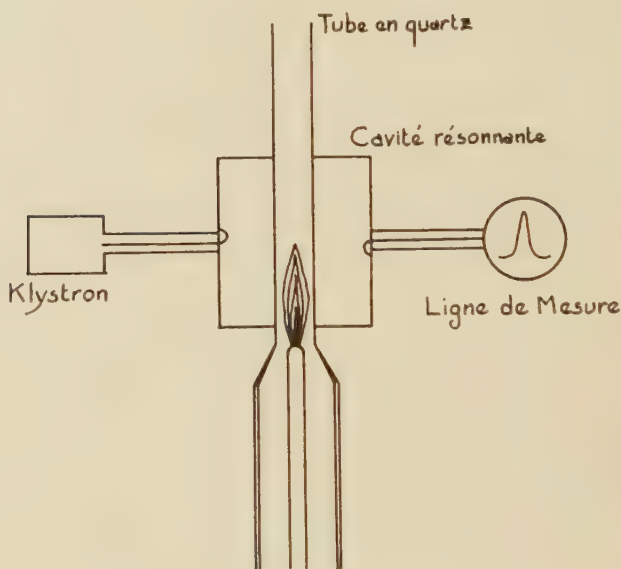


FIG. 13

Mesures diélectriques avec cavité :
cavité de mesure

L'étude de la conductibilité du plasma [40] [54] donne l'expression de la constante diélectrique :

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{f_p^2}{f_0^2}$$

f_0 est la fréquence du champ électromagnétique appliqué.

Pour tenir compte du mouvement des électrons par les chocs moléculaires, il faut introduire :

f_g , fréquence des chocs entre électrons et molécules du gaz.

Et la formule précédente devient :

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{f_p^2}{f_0^2 + f_g^2}$$

Appliquons ces formules au dard de la décharge torche :

Nous avons évalué, à partir des mesures de courant de sonde, la concentration électronique : $n_e = 2 \cdot 10^{13}$ électrons par cm^3

d'où la fréquence propre d'oscillation des électrons : $f_p = 4 \cdot 10^{10}$ Hz

le libre parcours moyen : $L_e = 4,75 \cdot 10^{-4}$ cm

et la vitesse : $C_e = \left(\frac{3kT_e}{m_e} \right)^{1/2} = 3,1 \cdot 10^7$ cm/s

Nous pouvons calculer f_g :

$$f_g = \frac{C_e}{L_e} = 6 \cdot 10^{10} \text{ chocs/seconde}$$

L'onde électromagnétique utilisée pour nos mesures avec cavité résonnante a une fréquence $f_0 = 3,3 \cdot 10^9$ Hz (longueur d'onde : 9 cm). Nous voyons que nous pouvons négliger f_0 à côté de f_g et nous obtenons la valeur suivante de la constante diélectrique :

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{1,6 \cdot 10^{21}}{3,6 \cdot 10^{21}}$$

$$\varepsilon_r = 0,55$$

Cette valeur est bien inférieure à l'unité, il n'est pas surprenant d'observer un important désaccord de la cavité résonnante.

b. FRÉQUENCE DES CHOCS

Nous avons évalué la fréquence des chocs entre électrons et molécules à partir de nos mesures de courants de sonde. Une autre méthode peut servir pour la détermination de cette fréquence, c'est l'étude de la conductibilité des « plasma » pour les ondes ultra-courtes.

Cette méthode a été utilisée pour l'étude de l'ionisation dans les flammes [57]. Elle s'adapte donc très bien à notre cas.

Nous avons réalisé le montage le plus simple tel qu'il est représenté sur la figure 14.

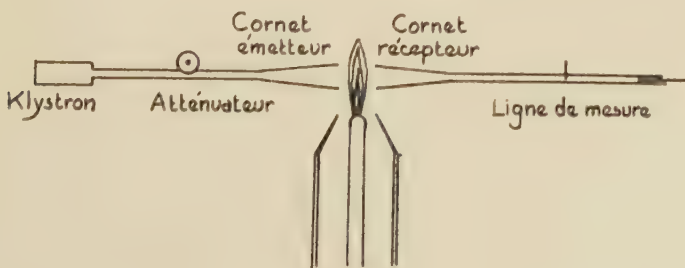


FIG. 14

Mesures diélectriques avec cornets

Une onde de fréquence $f_0 = 2,4.10^{10}$ Hz (longueur d'onde : 1,25 cm) est dirigée sur le dard de la décharge torche à l'aide d'un cornet émetteur. La fraction transmise est recueillie par un cornet récepteur, relié à une ligne de mesure. La détection est faite à l'aide d'un cristal dont la loi est quadratique.

La torche n'occupe qu'une très faible partie de la section de propagation entre les cornets (la largeur des cornets est de 50 mm et on peut évaluer la largeur utilisée à 5 mm).

La hauteur des cornets est de 6 mm et leur position est repérée par rapport à l'électrode centrale (h : distance entre l'axe des cornets et l'électrode centrale).

Dans le tableau XI nous avons rassemblé nos résultats expérimentaux. Le facteur d'atténuation α_1 est dérivé facilement du rapport des intensités des courants recueillis avec décharge (i) et sans décharge (i_0) (l est la longueur du trajet de l'onde dans la décharge).

$$\alpha_1 = \text{Ln} \left(\frac{i_0}{i} \right)^{1/2}.$$

TABLEAU XI

Atténuation dans la décharge torche

h	$\frac{i}{i_0}$	α_1
mm		(en nepers)
2.....	0,64	0,22
4.....	0,78	0,12
6.....	0,77	0,13
8.....	0,67	0,2
10.....	0,63	0,23
12.....	0,77	0,13

Le coefficient d'atténuation α est lié à la conductibilité par [55] :

$$\alpha = \frac{\sigma}{2} \left(\frac{\mu}{\varepsilon} \right)^{1/2}$$

σ est calculé par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{n_e e^2 f_g}{\pi m_e (f_0^2 + f_g^2)} = \frac{f_p^2 f_g}{f_0^2 + f_g^2}$$

Si nous prenons les valeurs déterminées précédemment (2°, b) :

$$n_e = 2.10^{13} \text{ électrons par cm}^3$$

$$f_g = 6.10^{10} \text{ Hz}, f_p = 4.10^{10} \text{ Hz}$$

comme :

$$f_0 = 2,4.10^{10} \text{ Hz}$$

on a :

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= 2,3 \cdot 10^{10} \text{ u.e.s.} \\ \mu &= \mu_0 = 1,1 \cdot 10^{-21} \\ \varepsilon &= 0,88 \varepsilon_0 = 0,88 \end{aligned} \right\} \text{ Dans le système électrostatique C.G.S.}$$

D'où :

$$\left(\frac{\mu}{\varepsilon} \right)^{1/2} = 3,1 \cdot 10^{-11}$$

$$\alpha = 0,36 \text{ neper/cm}$$

Pour l (diamètre du dard) = 0,5 cm on a :

$$\alpha_1 = 0,18 \text{ neper}$$

Ce résultat est du même ordre de grandeur que les résultats du tableau XI.

La fréquence de choc ($f_g = 6 \cdot 10^{10}$ chocs par seconde) déduite des mesures de courants de sonde est donc du même ordre de grandeur que celle que l'on pourrait déduire des mesures de conductibilité aux ondes ultra courtes.

Il faut remarquer que dans nos expériences une fraction seulement de l'onde incidente traversait effectivement la décharge et que l'absorption observée devrait être corrigée par un coefficient assez difficile à déterminer.

Pour mesurer correctement l'atténuation, il faudrait disposer d'une décharge torche bien plus importante ou d'une fréquence de mesure plus élevée.

Néanmoins, le résultat précédent est une confirmation des valeurs que nous avons retenues pour la concentration électronique et pour la température des électrons.

5. ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE

Les spectres ont été étudiés pour plusieurs gaz de l'infrarouge à l'ultra-violet (8 500 Å à 2 200 Å).

Dans l'infrarouge et le visible, nous avons utilisé un spectrographe Huet à 2 prismes. Les spectres étaient recueillis dans l'infrarouge à l'aide des plaques Kodak I.R.E.R. et dans le visible à l'aide des plaques panchromatiques Lumière.

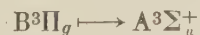
Dans l'ultraviolet, nous avons utilisé un spectrographe Hilger modèle moyen et les plaques Guilleminot U.V.

a. DÉCHARGE TORCHE DANS L'AZOTE

Nous avons pris des clichés correspondant aux différentes zones de la décharge : le liseret accolé à l'électrode, le dard, le panache.

Pour le liseret et pour le dard, les spectres sont très différents. Il y a une transition brutale que l'on voit nettement sur les clichés.

L'émission du liseret correspond au premier système positif de la molécule N_2 , transition :



et au deuxième positif de la même molécule,

transition :



Ces deux systèmes sont très développés et la structure de rotation est remarquablement nette. Dans les tableaux XII et XIII, nous avons classé les bandes présentes avec appréciation de leur intensité.

TABLEAU XII

*Décharge torche - liseret*Bandes présentes du 2^e système positif de la molécule d'azote

Longueur d'onde	Transition	Intensité	Longueur d'onde	Transition	Intensité
A			A		
4 916,8.....	1-7	forte	3 755,4.....	1-3	forte
4 814,7.....	2-8	forte	3 710,5.....	2-4	forte
4 723,5.....	3-9	forte	3 671,9.....	3-5	moyenne
4 667,3.....	0-5	forte	3 641,7.....	4-6	faible
4 574,3.....	1-6	forte	3 576,9.....	0-1	forte
4 490,2.....	2-7	forte	3 536,7.....	1-2	forte
4 416,7.....	3-8	forte	3 500,5.....	2-3	moyenne
4 355,0.....	4-9	forte	3 371,3.....	0-0	forte
4 343,6.....	0-4	forte	3 285,3.....	3-3	moyenne
4 269,7.....	1-5	forte	3 268,1.....	4-4	moyenne
4 200,5.....	2-6	forte	3 159,3.....	1-0	forte
4 141,8.....	3-7	forte	3 136,0.....	2-1	forte
4 094,8.....	4-8	forte	3 116,7.....	3-2	moyenne
4 059,4.....	0-3	forte	3 104,0.....	4-3	faible
3 998,4.....	1-4	forte	2 976,8.....	2-0	forte
3 943,0.....	2-5	forte	2 962,0.....	3-1	forte
3 894,6.....	3-6	forte	2 953,2.....	4-2	forte
3 857,9.....	4-7	faible	2 819,8.....	3-0	moyenne
3 804,9.....	0-2	forte	2 814,3.....	4-1	moyenne

L'émission du dard correspond partiellement aux mêmes systèmes positifs de la molécule N_2 mais comprend principalement le 1^{er} système négatif de la molécule N_2^+ .

Dans le tableau XIV nous avons classé les bandes présentes de ce système négatif de l'azote.

L'émission du panache de la torche est assez simple. On observe un fond continu avec, très faiblement, la structure des bandes présentes dans le dard. Ce fond continu provient d'une émission purement thermique.

L'absence des bandes dues à N_2^+ dans le liseret, au voisinage immédiat de l'électrode, amène à penser qu'il n'y a pas d'ions dans cette zone.

Les mesures de courant de sonde ont effectivement montré que l'ionisation ne se produit pas instantanément et qu'il y a d'abord formation de l'état : $A^3\Sigma_u^+$.

TABLEAU XIII
Décharge torche - liseret

Bandes présentes du 1^{er} système positif de la molécule d'azote

Longueur d'onde	Transition	Intensité	Longueur d'onde	Transition	Intensité
Å			Å		
8 369,2.....	4-3	forte	6 468,5.....	8-5	forte
8 204,8.....	5-4	faible	6 394,7.....	9-6	moyenne
7 626,2.....	3-1	forte	6 322,9.....	10-7	faible
7 503,9.....	4-2	forte	6 127,4.....	5-1	faible
7 386,6.....	5-3	forte	6 069,7.....	6-2	faible
7 273,3.....	6-4	moyenne	6 013,6.....	7-3	moyenne
7 164,8.....	7-5	faible	5 959,0.....	8-4	forte
6 875,0.....	3-0	moyenne	5 906,0.....	9-5	forte
6 788,6.....	4-1	forte	5 854,4.....	10-6	forte
6 704,8.....	5-2	forte	5 804,3.....	11-7	moyenne
6 623,6.....	6-3	forte	5 755,2.....	12-8	moyenne
6 544,8.....	7-4	forte			

TABLEAU XIV
Décharge torche - dard

Bandes présentes du 1^{er} système négatif de la molécule d'azote ionisée

Longueur d'onde	Transition	Intensité	Longueur d'onde	Transition	Intensité
Å			Å		
4 709,2.....	0-2	moyenne	4 199,1.....	2-3	moyenne
4 651,8.....	1-3	moyenne	4 166,8.....	3-4	moyenne
4 599,7.....	2-4	moyenne	4 140,5.....	4-5	faible
4 554,1.....	3-5	moyenne	3 914,4.....	0-0	forte
4 515,9.....	4-6	faible	3 884,3.....	1-1	forte
4 490,3.....	5-7	faible	3 582,1.....	1-0	moyenne
4 278,1.....	0-1	forte	3 563,9.....	2-1	moyenne
4 236,5.....	1-2	forte	3 548,9.....	3-2	faible

On remarque également l'absence de raies atomiques dans les spectres. Il existe cependant de nombreuses raies de l'atome d'azote, neutre ou ionisé, entre 2 200 Å et 8 500 Å.

On peut penser que les atomes d'azote, certainement présents dans la décharge torche, n'atteignent pas les états excités qui correspondent à l'émission de raies atomiques.

b. DÉCHARGE TORCHE DANS L'OXYGÈNE

Les spectres obtenus pour l'oxygène sont très différents des spectres relatifs à l'azote. L'émission du liseret est identique à celle du dard et sur toute la hauteur des spectres on voit les mêmes bandes.

Ce sont les bandes du système Schumann-Runge de la molécule O_2 qui correspondent à la transition :

$$B\ ^3\Sigma \longrightarrow X\ ^3\Sigma$$

et les bandes des systèmes négatifs de la molécule O_2^+ qui correspondent aux transitions :

$$4\Sigma_g^- \longrightarrow 4\Pi_u \quad \text{et} \quad 2\Pi \longrightarrow X\ ^2\Pi$$

Sur les clichés on n'observe aucune raie correspondant aux atomes d'oxygène. Tout comme pour l'azote il faut penser que les atomes sont présents mais ne participent pas à l'émission lumineuse.

c. DÉCHARGE DANS L'HYDROGÈNE

Pour entretenir la décharge dans l'hydrogène, il est nécessaire de faire circuler ce gaz sous pression réduite. A des pressions de l'ordre de 10 cm de mercure, on a un fonctionnement stable mais alors l'aspect de la décharge rappelle plus la décharge lumineuse que la décharge torche. Dans ces conditions, les clichés renferment les bandes de la molécule d'hydrogène et les raies de l'atome d'hydrogène (série de Balmer). Ces raies sont les seules raies atomiques que nous ayons observées (mises à part les raies du sodium dues aux impuretés).

En effet, dans les mêmes conditions que précédemment (pression réduite), la décharge dans l'azote ou dans l'air ne donne pas de spectres avec raies atomiques, mais des spectres très voisins des spectres pris à la pression atmosphérique.

Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'il est établi que les raies atomiques de l'hydrogène sont plus faciles à obtenir que les raies atomiques de l'azote.

d. DÉCHARGE TORCHE DANS L'AIR

Les spectres relatifs à l'air se rapprochent beaucoup des spectres relatifs à l'azote.

Le liseret émet les bandes du 1^{er} et du 2^e système positif de la molécule N_2 .

Le dard émet des bandes beaucoup plus complexes. C'est une superposition des bandes des systèmes positifs de la molécule N_2 , des bandes du système négatif de la molécule N_2^+ , des bandes du système Schumann-Runge de la molécule O_2 , des bandes des systèmes négatifs de la molécule O_2 .

Dans l'ultra-violet on voit de façon très intense, sur toute la hauteur du cliché, les bandes du système γ de NO, transition :

$$A\ ^2\Sigma^+ \longrightarrow X\ ^2\Pi$$

Dans le tableau XV nous avons classé les bandes présentes de ce système.

TABLEAU XV
Décharge torche dans l'air
 Bandes présentes du système γ de NO

Longueur d'onde Å	Transition	Intensité
3 008,8.....	0-6	faible
2 997,6.....		
2 859,5.....	0-5	moyenne
2 849,8.....		
2 722,2.....	0-4	forte
2 713,2.....		
2 595,7.....	0-3	forte
2 587,5.....		
2 478,7.....	0-2	forte
2 471,7.....		
2 370,2.....	0-1	forte
2 363,3.....		
2 269,4.....	0-0	forte
2 262,8.....		

Les mêmes bandes de ce système de NO apparaissent dans les clichés relatifs à l'azote ou à l'oxygène dès qu'il y a des impuretés d'oxygène ou d'azote dans les gaz.

Les clichés que nous avons obtenus sont voisins des clichés publiés par les auteurs qui ont étudié la décharge torche [1] [32] [44]. Nous observons les mêmes systèmes, mais un certain nombre de bandes de ces systèmes ne sont pas signalées par les auteurs et sont bien apparentes dans nos clichés, principalement pour le 2^e système positif de N₂.

e. DÉCHARGE TORCHE DANS LE GAZ CARBONIQUE

Les spectres relatifs à la décharge dans le gaz carbonique ne renferment pas les bandes des systèmes de la molécule CO₂.

Les bandes observées correspondent au système de Swann de la molécule C₂, transition :



et au système violet de la molécule CN, transitions :



Ce dernier système est dû aux impuretés d'azote dans le gaz carbonique.

Dans les tableaux XVI et XVII, nous avons classé les bandes apparentes de ces systèmes.

Les traces de vapeur d'eau sont en outre responsables de la présence des bandes de NH à 3 360 Å et des bandes de OH à 3 063,6 Å.

TABLEAU XVI
Décharge torche dans le gaz carbonique
Bandes présentes du système de Swann de C₂

Longueur d'onde Å	Transition	Intensité
4 737,1.....	1-0	moyenne
4 715,2.....	2-1	moyenne
4 697,6.....	3-2	moyenne
4 684,8.....	4-3	faible
4 678,6.....	5-4	faible

TABLEAU XVII
Décharge torche dans le gaz carbonique
Bandes présentes du système violet de CN

Longueur d'onde Å	Transition	Intensité
4 606,1.....	0-2	forte
4 216,0.....	0-1	forte
3 883,4.....	0-0	forte
3 590,4.....	1-0	forte

Nos spectres diffèrent notablement de ceux obtenus par MIZUSHIMA et MORINO [41]. Ils ont observé les bandes Angström de CO que nous n'avons pas et nous observons les bandes de Swann de C₂ qui n'apparaissent pas sur leurs spectres.

Ces différences doivent provenir des conditions d'excitation. Leurs pressions de fonctionnement et leurs fréquences d'entretien sont différentes des nôtres.

f. DÉCHARGE TORCHE DANS LE MÉTHANE

Pour obtenir le fonctionnement dans le méthane, il est nécessaire de diluer le méthane dans une quantité importante d'azote.

Les spectres obtenus sont très voisins des spectres obtenus avec le gaz carbonique. Ils comprennent les bandes des systèmes suivants :

- Système violet de CN
- Système de Swann de C₂
- Système négatif de N₂⁺
- Système positif de N₂
- Système de NH à 3 360 Å

g. DÉCHARGE TORCHE DANS L'AMMONIAC

Tout comme dans le cas précédent, il est nécessaire de diluer l'ammoniac dans une quantité importante d'azote.

Les spectres obtenus comprennent les bandes des systèmes suivants :

 Système négatif de N_2^+

 Système positif de N_2

 Système de NH à 3 360 Å

et à cause des impuretés de gaz carbonique et de vapeur d'eau :

 Système violet de CN

 Système de OH à 3 063,6 Å

Il faut remarquer l'importance des bandes dues aux impuretés.

CHAPITRE III

ÉTUDES CHIMIQUES

Nous avons vu dans les études précédentes que la décharge torche nous fournit un milieu gazeux à très haute température où coexistent des atomes, des ions, des radicaux libres, des molécules excitées et des molécules neutres.

Il semble très intéressant d'utiliser les éléments actifs ainsi obtenus pour effectuer des réactions chimiques, mais la température extrêmement élevée des gaz pose beaucoup de problèmes.

Des réactions de rétrogradation peuvent se produire dans les zones à température moyenne qui séparent obligatoirement les zones les plus chaudes des parois. Il est donc nécessaire d'extraire rapidement les composés formés du milieu réactionnel et, par conséquent, de réaliser un système de trempe des gaz traités.

Pour beaucoup de réactions chimiques, les produits finaux sont détruits à très haute température, et il est indispensable d'utiliser les éléments actifs de la torche en dehors de la torche elle-même, dans des zones à température moyenne. Comme ces éléments actifs ont une durée de vie limitée, il faut les amener rapidement dans les zones portées à la température que peuvent supporter les produits recherchés. Ici aussi, un système de trempe est nécessaire.

La décharge torche fonctionnant très bien avec l'air et la synthèse du bioxyde d'azote présentant un grand intérêt, nous avons tout d'abord étudié en détail la formation de ce composé.

1. FORMATION DE BIOXYDE D'AZOTE DANS LES ARCS ÉLECTRIQUES

a. RÉACTION DE FORMATION

De nombreux auteurs ont étudié la réaction :



tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental.

NERNST [47] a fait des mesures de concentration à l'équilibre et a poussé ses expériences jusqu'à 2 700 °K.

BRINER [6], à partir des valeurs de Nernst, a calculé les concentrations à l'équilibre dans un grand domaine de température, en tenant compte pour les tempé-

ratures supérieures à 2 300 °K des taux de dissociation des molécules en atomes. Avec l'air, un maximum de concentration est prévu à la température de 3 500 °K.

GILBERT et DANIELS [23] ont calculé les concentrations à l'équilibre en partant de données spectroscopiques. Ils donnent des chiffres jusqu'à 2 700 °K seulement.

Tout récemment, VAN BEEK-VISSER [59], en prenant les valeurs les plus récentes fournies par la spectroscopie, a calculé les concentrations à l'équilibre pour les températures comprises entre 2 000 °K et 5 000 °K.

Sur la figure 15 nous avons tracé les courbes qui représentent les teneurs données par les auteurs précédents et nous avons ajouté la courbe V qui est tracée à partir des valeurs calculées par la méthode thermodynamique usuelle :

Pour la réaction $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$, nous trouvons dans les tables thermodynamiques une variation d'enthalpie $\Delta H = 43\,200$ cal et une variation d'entropie $\Delta S = 5,86$ cal/degré, d'où nous déduisons la constante d'équilibre :

$K_p = 19 \exp (-43\,200/RT)$, et les concentrations à l'équilibre dans l'air.

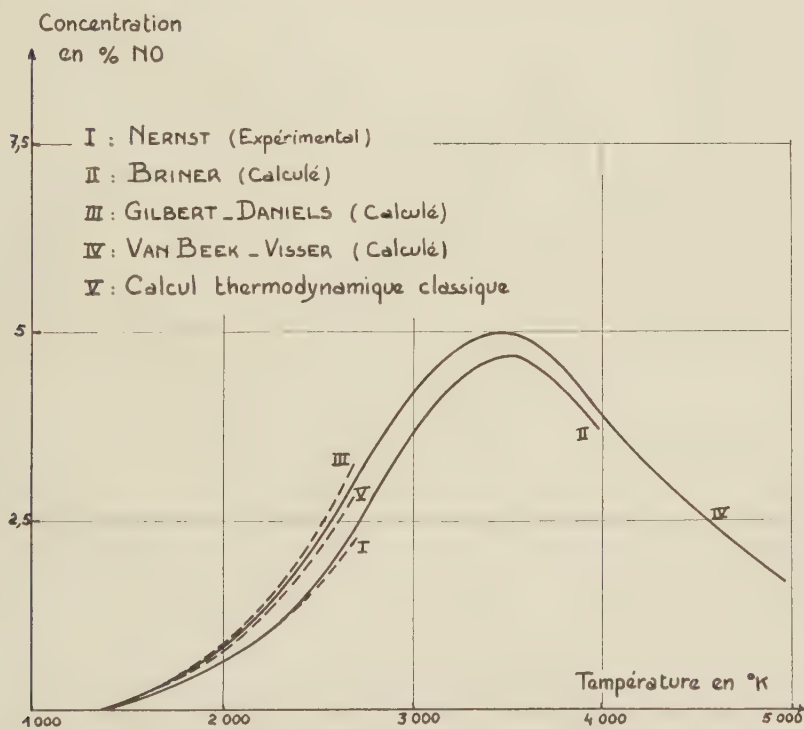


FIG. 15

Concentration en bioxyde d'azote de l'air en équilibre en fonction de la température

On voit sur la figure 15 que toutes ces courbes sont très rapprochées et que l'existence d'un maximum de concentration en NO est théoriquement bien établi. Avec l'air, ce maximum à 3 500 °K correspond à : 5 p. 100 NO.

VAN BEEK-VISSER a considéré le cas du mélange équimoléculaire $\text{N}_2 + \text{O}_2$ et montré qu'un maximum de concentration en NO est prévisible à 3 500 °K. La valeur de ce maximum est : 6,4 p. 100 NO.

b. FORMATION DANS L'ARC SIMPLE

L'arc électrique a été utilisé pendant longtemps en Norvège pour la fabrication de l'acide nitrique par le procédé Birkeland-Eyde.

Par ce procédé, où l'arc est étalé magnétiquement, de façon à avoir un volume ionisé le plus grand possible, l'air traité est chargé de 1,2 p. 100 NO et le rendement maximum, exprimé suivant les unités usuelles, est de 80 g NO₃H par kWh.

Pour améliorer le rendement du procédé à l'arc, BRINER [8] [10] a poursuivi de nombreux essais mettant en œuvre un arc fonctionnant en haute fréquence et des électrodes en métaux à bas potentiel d'ionisation (Cu — Li, Cu — Ca, Cu — Ba).

Il a mis en évidence le rôle favorable de la haute fréquence, qui permet d'avoir des arcs stables avec une faible densité énergétique et il a montré tout l'intérêt du fonctionnement sous pression réduite. Dans les meilleures conditions, le rendement obtenu est cependant du même ordre de grandeur que le rendement du procédé Birkeland-Eyde.

EYRAUD [21] s'est proposé de mettre en évidence le rôle de la fréquence du courant, de la puissance et de la longueur de l'arc, sur la concentration en NO formé. Il a établi que la synthèse de NO s'effectue presque exclusivement dans la colonne d'arc et qu'avec des puissances assez élevées l'arc haute fréquence donne un rendement supérieur de 30 p. 100 à celui de l'arc en courant continu.

ZABOLOTSKY [67] a réalisé des tubes à décharge de diverses constructions pour étudier le rendement en oxyde d'azote de l'arc haute fréquence. Il a observé que le tube le plus efficace a une forme étranglée en son milieu et il l'appelle « tube capillaire ».

ZABOLOTSKY explique cette efficacité par l'augmentation dans la section capillaire de l'interaction des molécules excitées de la décharge.

Les gaz les plus riches formés sont chargés de 9,5 p. 100 NO et le rendement le plus intéressant est obtenu avec des gaz à 2,6 p. 100 NO et correspond à 160 g NO₃H par kWh.

Dans l'air, la concentration de 9,5 p. 100 NO est bien supérieure à la concentration que peut expliquer la formation thermique. ZABOLOTSKY attribue ce résultat à la « catalyse électronique » des molécules excitées.

c. FORMATION DANS LES ARCS CROISÉS

COTTON [16] a conçu un tube à décharge qui fonctionne en superposant un arc haute fréquence et un arc basse fréquence. Pour la formation de NO, COTTON a montré que ce dispositif en « arcs croisés » donne des concentrations très variables suivant que l'on fonctionne ou non sur une « fréquence critique ».

Les fréquences critiques d'électrodes sont en général distinctes des fréquences critiques de réaction et lorsque plusieurs fréquences critiques coïncident on a l'« activation multiple » qui donne un rendement très élevé.

A partir de l'air, le meilleur rendement correspond à 920 g NO₃H par kWh, chiffre bien supérieur à tous les résultats publiés. Également avec l'air, COTTON indique la formation de 26,5 p. 100 NO, chiffre bien supérieur à la concentration en équilibre thermodynamique.

PARTRIDGE, PARLIN, ZWOLINSKI [50] ont repris par la suite les travaux de COTTON et n'ont retrouvé aucun des résultats précédents. Ils n'ont observé ni fréquences critiques, ni rendements exceptionnels. Il faut donc être très prudent en ce qui concerne les résultats de COTTON.

Les arcs croisés ne semblent pas différer fondamentalement des arcs simples haute fréquence ou basse fréquence.

De l'ensemble des travaux que nous venons de considérer, il ressort nettement que, dans l'arc électrique, la formation de NO ne peut pas s'expliquer par les phénomènes thermiques seuls et qu'il faut envisager des réactions qui mettent en œuvre les molécules excitées ou ionisées.

2. FORMATION DE BIOXYDE D'AZOTE DANS LA TORCHE ÉLECTRONIQUE

a. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

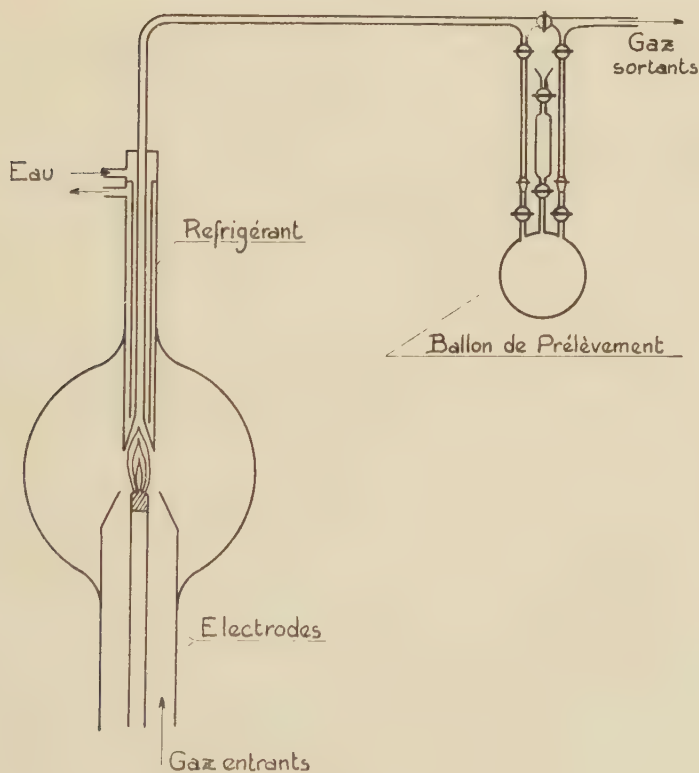


FIG. 16

Circulation de gaz dans la décharge torche :
montage expérimental

Sur la figure 16, nous avons représenté le montage utilisé pour la circulation d'air dans la torche et pour la détermination de la concentration en bioxyde d'azote de l'air traité.

La décharge torche est réalisée au centre d'une enceinte en verre qui sépare les gaz en circulation de l'atmosphère.

L'air, ou des mélanges azote-oxygène, sont introduits par le coaxial porte-électrodes et traversent ainsi la décharge torche de bas en haut.

Les gaz sont recueillis par un réfrigérant situé à une distance variable de l'électrode centrale. La disposition du réfrigérant est telle que les gaz passent dans les zones les plus chaudes de la décharge.

Les gaz sortant du réfrigérant traversent un système de prélèvement d'échantillons pour analyses.

Les analyses s'effectuent de la manière suivante : on remplit le ballon de prélèvement de 1 litre de capacité par un balayage prolongé. On introduit ensuite 50 cm³ d'eau préalablement isolée dans l'ampoule attenante au ballon. On agite le ballon de façon à réaliser l'oxydation et la dissolution des vapeurs nitreuses. On dose enfin l'acide nitrique formé par une solution de soude décimale en présence de rouge de méthyle.

b. INFLUENCE DE LA VITESSE DES GAZ

Nous avons étudié pour l'air, à la pression atmosphérique, la variation de concentration en NO en fonction du débit des gaz, avec des électrodes et des réfrigérants de types divers.

Dans le tableau XVIII, nous avons rassemblé nos résultats expérimentaux relatifs à 4 séries d'essais.

Pour la série I, on utilise une électrode centrale à tête hémisphérique de 20 mm de diamètre percée radialement de 100 trous de 1 mm de diamètre. Cette configuration permet une bonne circulation de l'air dans la décharge. Pour cette série, il n'y a pas de réfrigérant auxiliaire, les gaz se refroidissent directement sur les parois de l'enceinte.

Pour la série II, on utilise une électrode centrale identique à celle décrite précédemment, on introduit en outre dans l'enceinte un réfrigérant métallique pour assurer une « trempe » des gaz. Ce réfrigérant est un cylindre de 20 mm de diamètre à fond plat parcouru par un courant d'eau froide. Il est disposé à 23 mm au-dessus de l'électrode centrale. A cette distance, le réfrigérant ne perturbe pas le fonctionnement de la décharge et les gaz sont trempés à leur sortie même des zones les plus chaudes.

Pour la série III, on utilise toujours la même électrode centrale mais le réfrigérant, toujours de 20 mm de diamètre, est traversé par les gaz en son milieu, suivant un tube de 5 mm de diamètre. Ce réfrigérant est également disposé à 23 mm au-dessus de l'électrode centrale.

Pour la série IV, on utilise une électrode centrale à tête pleine, hémisphérique de 10 mm de diamètre et un réfrigérant identique à celui de la série III placé à 20 mm au-dessus de l'électrode centrale.

Les essais des séries I, II et III sont conduits avec un réglage identique de la ligne haute fréquence et du magnétron :

Champ magnétique : 785 œersteds

Intensité anodique : 450 mA

Puissance haute fréquence : 480 watts

Puissance dissipée dans la torche : 200 watts

Pour la série IV, le réglage est quelque peu différent :

Champ magnétique : 785 œersteds

Intensité anodique : 550 mA

Puissance haute fréquence : 610 watts

Puissance dissipée dans la torche : 260 watts

TABLEAU XVIII

Formation de bioxyde d'azote. — Influence de la trempe des gaz

Débit d'air l/h	Concentration en NO			
	Série I (200 watts)	Série II (200 watts)	Série III (200 watts)	Série IV (260 watts)
	%	%	%	%
20.....	2,3	"	4	4,3
50.....	2,2	2,5	3,9	4,7
100.....	2,1	2	3,2	2,9
200.....	1,5	1,1	2,1	1,4
400.....	0,8	"	1,2	"
600.....	"	"	0,8	"

Sur la figure 17 nous avons tracé les courbes qui correspondent à ces résultats et qui expriment la concentration en NO en fonction du débit d'air pour une puissance dissipée dans la torche de 1 kW.

De l'allure de ces courbes, nous déduisons les remarques suivantes :

Avec de faibles débits de gaz, la teneur en NO est la plus basse pour la série I (sans réfrigérant). La « trempe » est insuffisante dans ces conditions;

Avec des débits de gaz importants, la teneur en NO n'est pas la plus basse pour la série I (sans réfrigérant). Il y a « trempe » par le simple courant gazeux;

Avec de faibles débits de gaz, la teneur en NO est la plus forte pour la série IV (électrode pleine et réfrigérant tubulaire). Dans ces conditions, avec une électrode perforée, la décharge est peu stable;

Avec des débits de gaz importants, la teneur en NO est la plus forte pour la série III (électrode perforée et réfrigérant tubulaire). On peut penser que dans ces conditions les gaz traversent totalement la décharge.

Des remarques précédentes, nous déduisons qu'il est très important d'assurer la traversée effective des zones les plus chaudes de la torche par tous les gaz et de réaliser la trempe de ces gaz dès leur sortie de ces zones.

Nous avons utilisé les réfrigérants métalliques parce qu'ils sont beaucoup plus efficaces que les réfrigérants en matériaux isolants (quartz par exemple), mais ils ont l'inconvénient de perturber le fonctionnement électrique et leur position doit être déterminée non seulement pour que la « trempe » soit la plus efficace possible, mais aussi pour que le fonctionnement de la décharge soit normal.

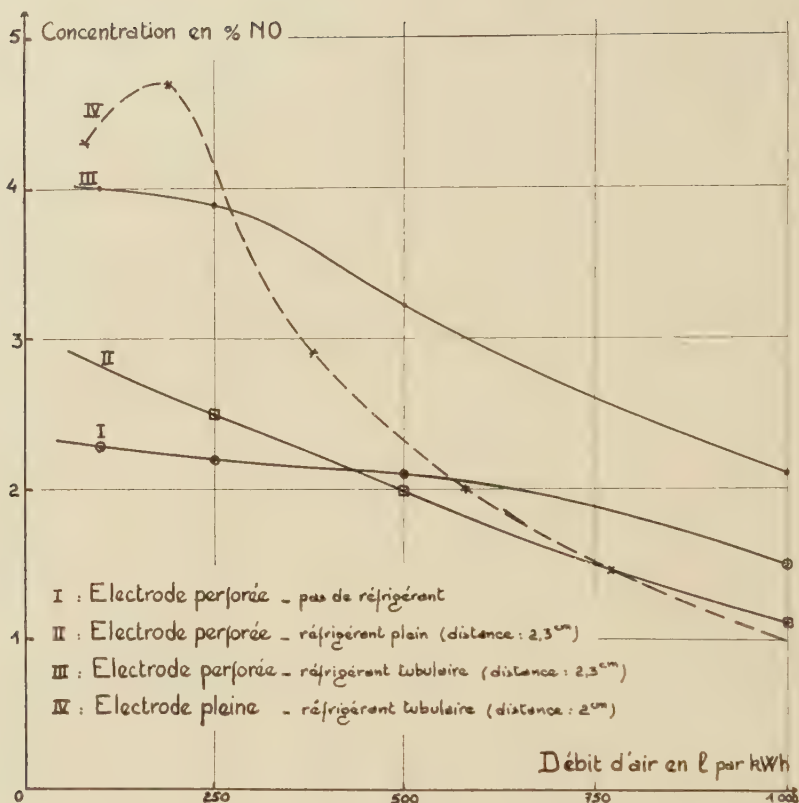
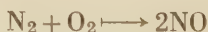


FIG. 17

Concentration en bioxyde d'azote de l'air traité dans la décharge torche :
 essais avec trempe et sans trempe

c. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES GAZ

Nous avons utilisé des mélanges gazeux de composition 50 p. 100 azote, 50 p. 100 oxygène, de façon à avoir exactement les concentrations de la réaction stoechiométrique :



Les essais de la *série V* correspondent à un montage identique à celui de la *série IV* : électrode centrale à tête hémisphérique de 10 mm de diamètre, réfrigérant tubulaire de 20 mm de diamètre extérieur et de 5 mm de diamètre intérieur, situé à 20 mm au-dessus de l'électrode centrale.

Les conditions d'oscillation du magnétron sont identiques et la puissance dissipée dans la décharge est de 260 watts.

TABLEAU XIX

Formation de bioxyde d'azote. — Influence de l'enrichissement en oxygène

Débit de gaz	Concentration en NO	
	Série IV (air)	Série V ($N_2 + O_2$)
	‰	‰
20.....	4,3	5,4
30.....	//	5,7
40.....	//	5,9
50.....	4,7	5,5
100.....	2,9	3,6
150.....	2	2,2
200.....	1,4	1,4

Sur la figure 18 nous avons tracé les courbes relatives à ces résultats.

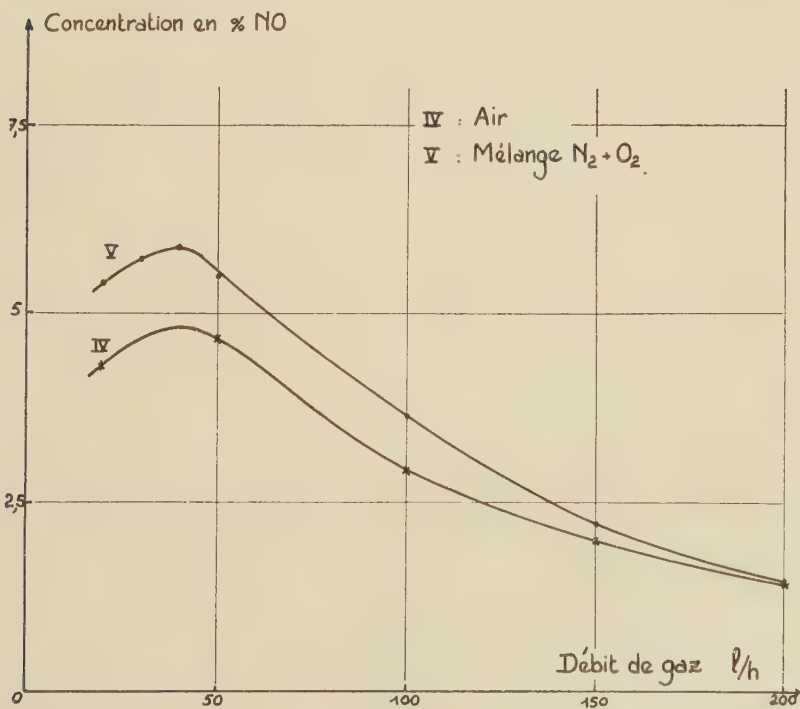


FIG. 18

Concentration en bioxyde d'azote des gaz traités dans la décharge torche :
essais avec des gaz de composition variable

On voit que les deux courbes ont des allures voisines et présentent leur maximum pour le même débit gazeux 40 l/h. On peut penser que ce maximum se produit lorsque le débit d'introduction des gaz est égal au débit de gaz dû à la convection naturelle, c'est-à-dire correspond exactement au débit de gaz qui existe dans la décharge torche quand elle fonctionne en vase clos sans introduction de gaz de l'extérieur, et que les gaz ne sont soumis qu'à l'action des différences de densité entre zones. Il est normal que ce débit soit le même pour l'air et pour le mélange $N_2 + O_2$.

d. INFLUENCE DE LA PRESSION

Nous nous sommes placés dans les conditions des essais de la série I et nous avons mis l'enceinte qui entoure les électrodes en communication avec une trompe à eau de façon à réaliser la décharge à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Les conditions d'oscillation du magnétron étaient les suivantes :

Champ magnétique : 785 œersteds

Intensité anodique : 400 mA

Puissance haute fréquence : 405 watts

Puissance dissipée dans la torche : 160 watts

Les essais de la série VI correspondent à un débit d'air, compté à la pression atmosphérique, de 40 l/h environ. Les résultats relatifs à cette série sont rassemblés dans le tableau XX.

TABLEAU XX

Formation de bioxyde d'azote. — Influence de la pression

Pression de mercure	Concentration en NO
mm	" "
760.....	2.1
380.....	2
190.....	2.3
95.....	3.3

Sur la figure 19, nous avons tracé la courbe correspondante (VI).

On voit que la concentration en NO est à peu près indépendante de la pression entre 200 mm de mercure et 760 mm de mercure et qu'au-dessous de 200 mm de mercure, la concentration en NO augmente de façon notable.

Il faut remarquer qu'au voisinage de 200 mm de mercure la décharge est tout à fait différente de ce qu'elle est à la pression atmosphérique. La température de la décharge est certainement beaucoup plus basse dans ces conditions.

e. RENDEMENT

Du point de vue pratique, le rendement qui présente de l'intérêt est celui qui indique la quantité d'acide nitrique que l'on peut obtenir par unité d'énergie dépensée.

On a l'habitude d'exprimer ce rendement en grammes d'acide nitrique par kilowatt-heure.

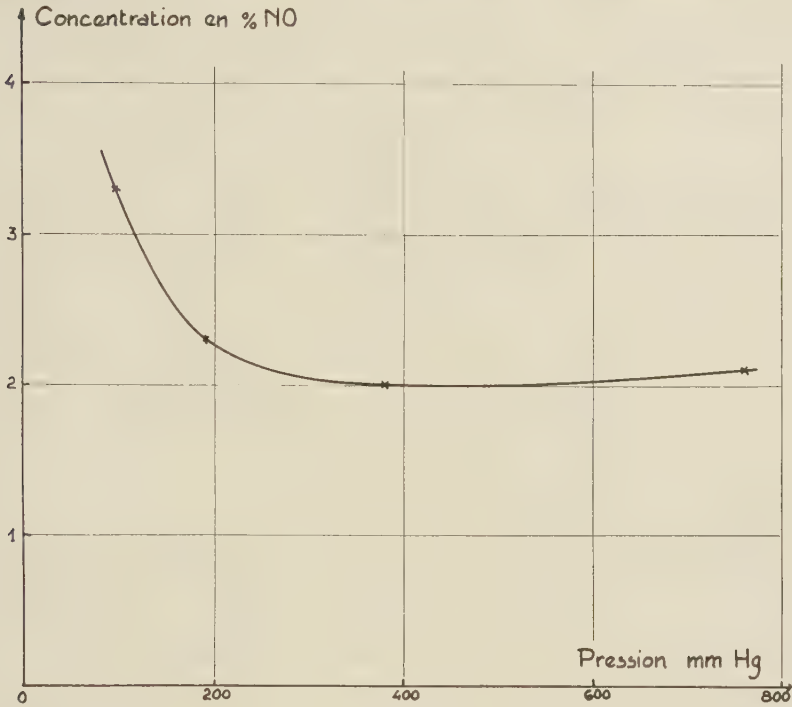


FIG. 19
Concentration en bioxyde d'azote de l'air traité dans la décharge torche :
essais sous pression réduite

Dans le tableau XXI, nous avons rassemblé les rendements correspondant aux essais des séries III, IV et V. L'énergie dépensée a été calculée précédemment à partir des mesures calorimétriques. Cette énergie correspond uniquement à la dissipation qui s'effectue dans la décharge.

TABLEAU XXI
Rendement
(exprimé en grammes NO₃H par kWh)

Débit de gaz l/h	Série III	Série IV	Série V
	Gaz : air Puissance : 200 watts	Gaz : air Puissance : 260 watts	Gaz : N ₂ + O ₂ Puissance : 260 watts
	g	g	g
20.....	11,3	9,5	11,5
50.....	27,5	25,5	30
100.....	45	31	39
200.....	59	30,5	30,5
400.....	67,5	—	—
600.....	67,5	—	—

On voit que le rendement le plus intéressant est obtenu avec la série III et qu'il correspond à 67,5 g NO_3H par kWh.

Il est intéressant de comparer ce chiffre avec les résultats publiés par MOCHALOV [42].

A partir de l'air et à la pression atmosphérique, dans des conditions comparables aux nôtres, cet auteur a obtenu 45,6 g NO_3H par kWh.

Le rendement le plus intéressant qu'il indique correspond à des essais dans des conditions quelque peu différentes (pression de trois atmosphères), et représente 67,3 g NO_3H par kWh.

Il faut remarquer que les rendements les plus élevés ne s'obtiennent pas lorsque la concentration en NO est la plus forte :

Notre meilleur rendement correspond à des gaz renfermant 1,2 p. 100 NO; et le meilleur rendement de MOCHALOV, à des gaz chargés de 0,5 p. 100 NO.

En ce qui concerne la concentration maximum en NO des gaz traités dans la décharge torche, MOCHALOV [46] a publié les résultats suivants :

Avec l'air : 10,1 p. 100 NO

Avec le mélange $\text{N}_2 + \text{O}_2$: 15,1 p. 100 NO

Rappelons qu'en traitant l'air, en vase clos, par l'étincelle, BRINER et DURAND [5] ont obtenu des concentrations en oxyde d'azote très élevées. Ils donnent les résultats suivants :

Température de l'enceinte.....	15 °C	— 78 °C	— 192 °C
Concentration limite en peroxyde d'azote.	5 à 6 %	12 à 15 %	20 %

La paroi froide, que constitue l'enceinte dans les expériences précédentes, permet d'extraire le produit formé de la zone de la décharge et l'on peut atteindre la concentration qui correspond à la réaction totale de formation de NO_2 à partir de l'air.

Le rendement correspondant aux essais de BRINER et DURAND est excessivement faible : inférieur à 1 g NO_3H par kWh, ce qui enlève beaucoup d'intérêt aux résultats précédents.

3. FORMATION D'ACIDE CYANHYDRIQUE DANS LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES

De nombreux auteurs ont étudié la formation d'acide cyanhydrique par traitement de mélanges azote-hydrocarbures dans les décharges électriques.

Nous signalerons tout d'abord les travaux de BRINER [7] : un mélange, en proportions variables, d'azote, d'hydrogène et de méthane est soumis à l'action de décharges électriques, hautes ou basses fréquences, dans un four pouvant fonctionner sous pression réduite. La présence d'hydrogène est nécessaire pour éviter la formation de suie. Les gaz les plus riches obtenus renfermaient 1,3 p. 100 d'acide cyanhydrique.

WINKLER [26] [66] a soumis de nombreux hydrocarbures à l'action de l'azote actif produit par des décharges en impulsion. Avec le méthane, il a transformé 25 p. 100 de ce gaz en acide cyanhydrique. Avec l'éthylène, la transformation atteint 75 p. 100 de l'hydrocarbure. Avec le néopentane [20] [48], la transformation n'est que de 33 p. 100, mais il n'y a pratiquement pas de réactions secondaires.

La grande intensité des bandes du cyanogène dans nos spectres relatifs au méthane nous a incités à rechercher la formation d'acide cyanhydrique dans la décharge torche.

FORMATION DANS LA TORCHE ÉLECTRONIQUE

Nous avons recherché la formation d'acide cyanhydrique à l'aide du montage expérimental déjà utilisé pour la synthèse du bioxyde d'azote.

Nous avons traité des mélanges azote-méthane, mais comme la décharge torche fonctionne très mal en présence de méthane, nous avons dû travailler avec des mélanges à très faible teneur en méthane. Nous avons utilisé des gaz renfermant : 98 p. 100 N₂ et 2 p. 100 CH₄, le magnétron ayant toujours le même réglage.

Dans le tableau XXII, nous donnons la composition des gaz sortants :

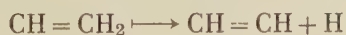
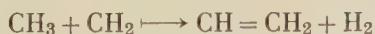
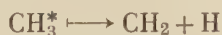
TABLEAU XXII
Formation d'acide cyanhydrique

Débit de gaz	N ₂	CH ₄	CNH	C ₂ H ₂	H ₂
l h	%	%	%	%	%
160.....	96,2	0,6	0,2	0,2	2,8
200.....	96	0,6	0,2	0,5	2,7

La teneur en acide cyanhydrique est donc très faible et bien inférieure à celle que l'on a pu obtenir avec des décharges électriques d'un autre type. On remarque la formation de petites quantités d'acétylène. Cela n'est pas surprenant car il est bien connu qu'il se forme des quantités importantes d'acétylène par traitement du méthane dans l'arc électrique. WIENER et BURTON [65] ont obtenu des gaz à 10 p. 100 d'acétylène et VOZDVIZHENSKY [62] des gaz à 13 p. 100 d'acétylène. Naturellement, ils traitaient du méthane pur, ce qui ne nous est pas possible, et enlève beaucoup d'intérêt à nos essais.

MÉCANISME DE FORMATION

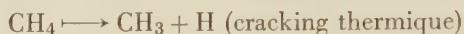
Le mécanisme de formation de l'acétylène à partir du méthane dans les décharges électriques a été déterminé par WIENER et BURTON [65] en utilisant du méthane lourd. Le processus est le suivant :



On voit le rôle important joué par le radical CH_3 dans ce processus. WINKLER [26] en étudiant la formation d'acide cyanhydrique à partir d'éthylène attribue également un rôle fondamental au radical CH_3 suivant :



Nous pouvons penser au processus ci-dessous pour la formation d'acide cyanhydrique dans la décharge torche :



Les atomes d'azote se formant à partir des ions N_2^+ dans la décharge torche.

4. FORMATION D'HYDRAZINE DANS LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES

Les auteurs qui ont étudié la formation d'hydrazine par voie électrique ont obtenu les meilleurs résultats en traitant l'ammoniac dans la décharge luminescente sous faible pression [9] [19] [49] [71].

Dans ces conditions, la température des gaz reste relativement basse et l'hydrazine qui peut se former n'est pas détruite par effet thermique.

Comme facteur favorable, il faut également ajouter :

La grande vitesse du courant gazeux;

Le rapprochement des électrodes;

La faible intensité du courant électrique.

SCHULER [54] a ainsi obtenu des gaz chargés de 0,7 p. 100 d'hydrazine avec un rendement de 20 g N_2H_4 par kWh.

DEVINS et BURTON [19] ont beaucoup amélioré la formation en introduisant un catalyseur métallique de recombinaison des atomes d'hydrogène. Ils ont obtenu 30 g N_2H_4 par kWh.

FORMATION DANS LA TORCHE ÉLECTRONIQUE

La haute température de la décharge torche nous interdit d'envisager le traitement direct de l'ammoniac dans la décharge elle-même.

Par ailleurs, il est impossible de faire fonctionner la torche dans une atmosphère concentrée en ammoniac.

Nous avons utilisé pour nos essais le montage représenté sur la figure 20. Un courant d'azote est introduit par l'électrode perforée et la décharge torche fonctionne dans ce courant d'azote. Le gaz à traiter est introduit dans l'intervalle entre les électrodes. Il se trouve ainsi soumis aux produits actifs de la torche mais il ne traverse pas le cœur de la décharge.

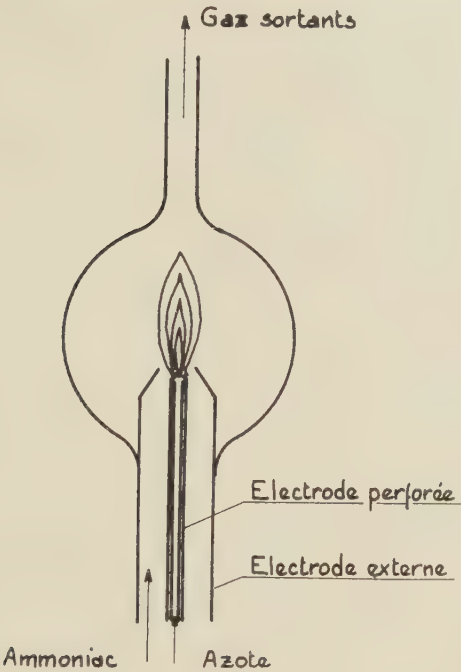


FIG. 20
Formation d'hydrazine dans la décharge torche :
montage expérimental

Les essais ont été effectués à la pression atmosphérique et sous faible pression. Le gaz traité était, soit l'hydrogène, soit l'ammoniac.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XXIII
Formation d'hydrazine

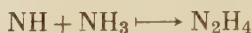
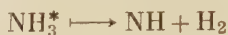
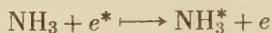
Pression	Gaz traités		Gaz diluant	Teneur en hydrazine
	H ₂ (débit)	NH ₃	N ₂ (débit)	
	l/h	l/h	l/h	%
mm/Hg				
760.....	3	0	50	0,1
100.....	7	0	15	0
150.....	30	0	5	0
100.....	0	10	50	0,1
150.....	0	15	30	0,02
100.....	0	10	5	0

On voit que les quantités formées sont faibles et que la décharge torche n'est pas bien adaptée à la synthèse de l'hydrazine.

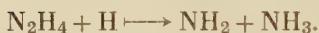
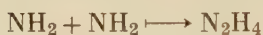
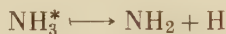
MÉCANISME DE FORMATION

Deux processus différents sont proposés pour la formation d'hydrazine dans les décharges électriques.

OUCHI [49] envisage les trois réactions successives suivantes :



BURTON [19] envisage un ensemble plus complexe de réactions qui débute de la même manière avec formation d'une molécule excitée d'ammoniac :



Les deux dernières réactions détruisent l'hydrazine déjà formée. En extrayant les atomes H on évite cette destruction. Le rôle du catalyseur de recombinaison introduit par BURTON est ainsi expliqué et ce dernier mécanisme apparaît comme le plus probable.

Par ailleurs, les faibles résultats que nous obtenons, en soumettant l'ammoniac à l'action des molécules excitées et non à celle de la décharge elle-même, pourraient montrer la nécessité de l'activation première de l'ammoniac.

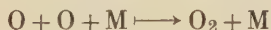
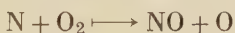
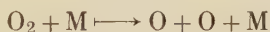
CHAPITRE IV

CINÉTIQUE DE LA FORMATION
DU BIOXYDE D'AZOTE

1. MÉCANISME DE FORMATION

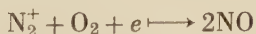
ZELDOVICH [69] et VETTER [61] ont étudié la cinétique de formation et de décomposition thermique du bioxyde d'azote NO.

Ces deux auteurs proposent des réactions en chaîne, de mécanismes très voisins, qui mettent en œuvre les réactions principales suivantes :



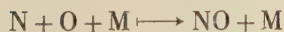
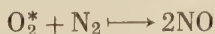
Ce schéma est repris par SEMENOV [56] et rentre dans le cadre général de son exposé sur les réactions en chaîne. La réaction de décomposition de l'oxygène est bimoléculaire comme toutes les réactions de décomposition de molécules simples.

La formation de NO par action d'un faisceau d'électrons sur les mélanges azote-oxygène a été étudié par WANSBROUGH-JONES [63] et par HENRY [30]. Ils ont observé la présence de NO pour les énergies électroniques supérieures à 17 eV, suivant la réaction de formation :



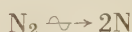
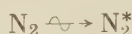
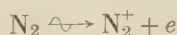
qui fait intervenir directement l'ion N_2^+

De façon plus générale, ZABOLOTSKY [68] s'est intéressé à la cinétique de formation de NO dans les décharges électriques. Il propose la chaîne suivante :

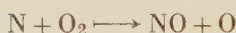
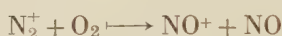
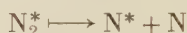
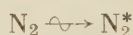
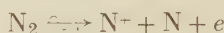
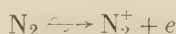


La formation d'oxydes d'azote dans les réacteurs nucléaires a été étudiée ces dernières années. Différents processus ont été proposés pour expliquer l'action des rayonnements ionisants et des produits de fission sur les mélanges d'azote et d'oxygène.

HARTECK [28] considère en particulier les réactions suivantes :



PSHEZHETSKY [51] propose le mécanisme suivant :



Les processus proposés dans les travaux cités présentent des différences notables. ZELDOVICH et VETTER admettent comme réaction première la formation thermique d'atomes d'oxygène.

WANSBROUGH-JONES et HENRY font intervenir uniquement les ions N_2^+ .

ZABOLOTSKY attribue un rôle très important aux molécules d'oxygène excitées qui se forment dans les décharges. HARTECK et PSHEZHETSKY admettent comme réactions d'amorçage sous l'action des rayonnements ionisants, la formation d'ions N_2^+ ou d'atomes N.

Les expériences de VARNEY [60] éclairent beaucoup le mécanisme de la formation de NO dans les décharges électriques. VARNEY faisait passer un courant d'azote dans une décharge en courant continu et soumettait les ions formés à des potentiels accélérateurs ou retardateurs. De ces expériences, on peut tirer les trois faits suivants :

a. Les ions N_2 n'interviennent que dans la première réaction du mécanisme de formation de NO;

b. L'activation de l'oxygène n'est pas nécessaire pour qu'il y ait réaction avec l'azote;

c. L'activation de l'azote est indispensable, sous forme d'atome ou sous forme de molécule excitée.

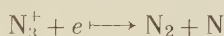
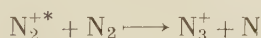
De l'ensemble des travaux précédents, on peut conclure que dans le cas de formation purement thermique de NO, la réaction d'amorçage est la dissociation de la molécule d'oxygène en atomes.

Dans les autres cas, la réaction d'amorçage serait au contraire la dissociation de la molécule d'azote en atomes.

Les expériences de GROTH et OLDENBERG [27] relatives à l'action des atomes de krypton excités sur les molécules d'azote montrent l'importance de la recombinaison avec dissociation des ions N_2^+ suivant :



CERMAK et HERMAN [12] en étudiant les potentiels d'apparition des ions avec un spectromètre de masse, ont établi que les molécules d'azote ionisées et activées dans l'état $B^2\Sigma_u^+$ étaient à l'origine des deux réactions suivantes :

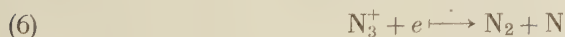
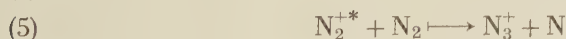
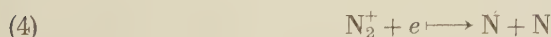
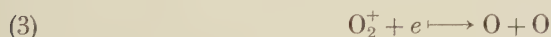
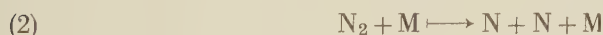
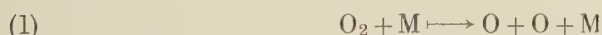


Ces expériences sont en accord avec les conclusions citées précédemment, de VARNEY.

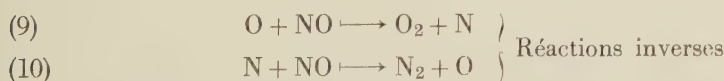
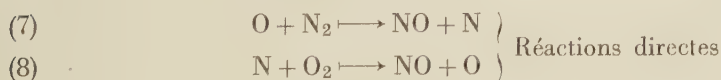
Les ions N_2^+ ou N_2^{+*} ne sont que des états intermédiaires du processus de formation des atomes d'azote.

Pour étudier la cinétique de formation de NO, nous allons considérer le schéma le plus général et pour cela, grouper les réactions à envisager en trois catégories :

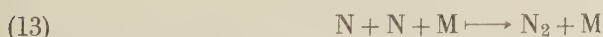
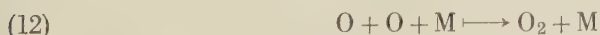
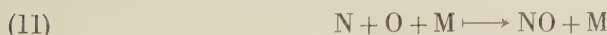
a. Réactions d'amorçage :



b. Réactions de propagation :



c. Réactions de terminaison :



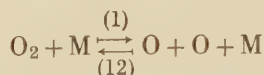
Examinons maintenant les différentes réactions élémentaires pour apprécier leur importance relative.

2. VITESSE DES RÉACTIONS ÉLÉMENTAIRES

De nombreux auteurs ont étudié la plupart des réactions élémentaires ci-dessus et déterminé les vitesses de réaction.

Réactions (1) et (12) :

Considérons les deux réactions :



Pour la réaction (1), la variation d'enthalpie est : $\Delta H = 117\,000$ cal et la variation d'entropie : $\Delta S = 27,9$ cal/degré.

La constante d'équilibre se calcule facilement à partir de ces valeurs :

$$K_c = 3,2 \cdot 10^{25} \exp(-117\,000/RT) \text{ molécules cm}^{-3} \text{ seconde}^{-1}$$

La recombinaison des atomes d'oxygène a été étudiée depuis longtemps mais tout récemment, elle a particulièrement intéressé les physiciens de l'espace. MATTHEWS [39] en 1959 a fait une mise au point sur l'ensemble des travaux et propose la valeur suivante pour la constante de vitesse :

$$k_{12} = 2,2 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ seconde}^{-1}$$

GOLDEN et MYERSON [25] ont utilisé la spectroscopie à éclair et mesuré :

$$k_{12} = 0,84 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ seconde}^{-1}$$

valeur du même ordre de grandeur que la valeur précédente.

KRONCELB et STRANDBERG [35] ont utilisé la résonance paramagnétique électronique et déterminé :

$$k_{12} = 1,4 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ seconde}^{-1}$$

Cette valeur est nettement supérieure aux valeurs citées précédemment mais on est tenté de l'écarter, les auteurs considérant que leur détermination manque de précision.

La valeur la plus récente a été fournie par REEVES, MANNELA et HARTECK [52] qui ont étudié la décroissance de la post-luminescence due à l'oxygène atomique dans un mélange oxygène-argon soumis à une décharge électrique :

$$k_{12} = 2,7 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ seconde}^{-1}$$

ou :

$$k_{12} = 0,98 \cdot 10^{15} \text{ cm}^6 \text{ mole}^{-2} \text{ seconde}^{-1}$$

C'est cette dernière valeur que nous retiendrons.

De la relation classique $\frac{k_1}{k_{12}} = K_c$, on déduit :

$$k_1 = 0,86 \cdot 10^{-7} \exp(-117\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

ou :

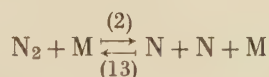
$$k_1 = 0,52 \cdot 10^{17} \exp(-117\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

Cette valeur est très voisine de la valeur évaluée par BENSON et AXWORTHY [4] qui ont pris comme modèle la réaction de dissociation de l'iode et appliqué la théorie des vitesses absolues de réactions :

$$k_1 = 0,58 \cdot 10^{-7} \exp(-117\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

Réactions (2) et (13) :

Les deux réactions s'écrivent :



Pour la réaction (2) on a :

$$\Delta H = 225\,000 \text{ cal}$$

$$\Delta S = 27,5 \text{ cal/deg}$$

d'où :

$$K_c = 2,7 \cdot 10^{25} \exp(-225\,000/RT) \text{ molécules cm}^{-3} \text{ seconde}^{-1}$$

Des travaux récents ont été consacrés à la détermination de la vitesse de recombinaison des atomes d'azote. Cette vitesse de recombinaison, tout comme celle relative à la recombinaison des atomes d'oxygène, est d'un grand intérêt pour les physiciens de l'espace.

HERRON, FRANKLIN, BRADT et DIBELER [31] ont utilisé les techniques de la spectroscopie de masse pour déterminer la constante de vitesse :

$$k_{13} = 1,5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ seconde}^{-1}$$

WENTINK, SULLIVAN et WRAY [64] ont utilisé la technique des fils de platine chaud pour détecter l'azote atomique. Ils ont mesuré la constante de vitesse :

$$k_{13} = 3,3 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

Enfin, HARTECK, REEVES et MANNELA [29] ont détecté l'azote atomique par sa réaction avec NO et mesuré :

$$k_{13} = 1,7 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ seconde}^{-1}$$

ou :

$$k_{13} = 0,62 \cdot 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ mole}^{-2} \text{ seconde}^{-1}$$

Cette détermination est en très bon accord avec la mesure de HERRON.

Nous écarterons la valeur donnée par WENTINK, qui est le résultat d'extrapolation et nous retiendrons la valeur donnée par HARTECK.

Comme précédemment, de la relation : $\frac{k_2}{k_{13}} = K_e$ nous déduisons :

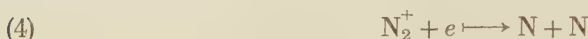
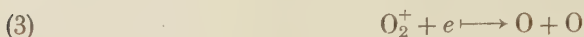
$$k_2 = 0,46 \cdot 10^{-6} \exp(-225\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

ou :

$$k_2 = 2,8 \cdot 10^{17} \exp(-225\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

Réactions (3) et (4) :

Les réactions de recombinaison avec dissociation :



mettent en œuvre les électrons et les ions qui se forment lors de l'ionisation des molécules.

La vitesse de recombinaison des ions est calculée [37] à partir du coefficient de recombinaison α par la formule :

$$\frac{dn^+}{dt} = \frac{dn^-}{dt} = -\alpha n^+ n^-$$

Les mesures expérimentales du coefficient α sont en général effectuées à faible pression et avec des températures d'électrons assez basses. Il nous faut donc connaître la loi de variation de α avec la pression et la température.

LANGEVIN [36] a montré que le coefficient de recombinaison était relié aux mobilités des ions par la relation :

$$\alpha = 4\pi (K_1 + K_2) \varepsilon$$

ε est le rapport du nombre de recombinaison au nombre de collision. ε est toujours inférieur à l'unité.

La mobilité des électrons étant bien plus grande que celle des ions, on peut écrire :

$$\alpha = 4\pi K_e \varepsilon$$

Nous avons déjà établi au chapitre II (2^o, a) la relation :

$$K_e = \frac{0,815 e L_e}{m_e C_e}$$

d'où en explicitant L_e et C_e :

$$\alpha = \frac{7,2 e \varepsilon}{n_g Q_g \sqrt{3/2 k T_e m_e}}$$

cette formule montre que le coefficient de recombinaison est inversement proportionnel à la pression (n_g), inversement proportionnel à $\sqrt{T_e}$ et indépendant de la température du gaz.

Plus récemment, BATES [2] a donné une formule très différente destinée à interpréter les expériences de BIONDI et BROWN [3].

$$\alpha(T_e) = 2,1 \cdot 10^{16} \frac{r}{T_e^{3/2} (t_A + t_s)} \int_{\varepsilon} \exp(-\varepsilon/RT) f(\varepsilon) d\varepsilon \text{ cm}^3/\text{s}$$

ε est l'énergie des électrons;
 r est le rapport du poids statistique du complexe excité sur le poids statistique du complexe ionisé;
 t_A est le temps d'autoionisation;
 t_s est le temps de séparation;
 $f(\varepsilon)$ est tel que l'on ait :

$$\int_{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon = 1$$

BATES a établi également que l'on pouvait écrire :

$$\int_{\varepsilon} \exp(-\varepsilon/kT) f(\varepsilon) d\varepsilon = 2kT_e$$

d'où :

$$\alpha(T_e) = \frac{C_{te}}{T_e^{1/2}}$$

Suivant cette dernière relation, le coefficient de recombinaison α est inversement proportionnel à $\sqrt{T_e}$ et indépendant de la pression.

SAYERS et KERR [53] ont étudié la post luminescence dans les gaz à l'aide de sondes de Langmuir et mesuré la vitesse de recombinaison avec dissociation dans le cas de l'azote et dans le cas de l'oxygène. Leurs résultats correspondent à des températures électroniques de 2 000 °K et à des pressions de quelques fractions de mm de Hg.

$$\alpha_{O_2} = 0,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\alpha_{N_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$$

Suivant ces auteurs, pour les deux gaz le coefficient est inversement proportionnel à la température des électrons.

FAIRE et CHAMPION [22] ont étudié la post luminescence de l'azote à l'aide des techniques des hyperfréquences. Leurs expériences ont été poursuivies à des pressions allant de 1 micron à 4 mm de mercure et à une température électronique voisine de 400 °K.

Ils ont déduit la valeur ci-dessous du coefficient de recombinaison avec dissociation :

$$\alpha_{N_2} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$$

D'après leurs expériences, ce coefficient ne dépend pas de la pression et varie avec $1/T_e^{0,5}$.

Dans le dard de la décharge-torche, la pression est de 1 Atm. et la température des électrons voisine de $2 \cdot 10^5$ °K. Nous avons des conditions très différentes de celles des mesures que nous venons de citer.

Il semble en comparant les résultats de SAYERS et ceux de FAIRE que la formule de BATES est la plus juste.

Nous calculerons donc pour α_{N_2} et α_{O_2} des ordres de grandeur en extrapolant les résultats de SAYERS à l'aide de la formule de BATES. (Inversement proportionnel à $\sqrt{T_e}$).

D'où à $2 \cdot 10^5$ °K) :

$$\alpha_{O_2} = 0,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\alpha_{N_2} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$$

Pour pouvoir calculer la vitesse de recombinaison des ions dans la décharge torche, il nous faut connaître les concentrations en ions positifs et négatifs (n^- et n^+).

Nous avons déjà évalué au chapitre II (2°, b et 4°, b), la concentration des électrons dans le dard de la décharge torche : $2 \cdot 10^{13}$ électrons/cm³ avec l'azote.

La grande parenté des courbes relatives à l'azote (fig. 5) et relatives à l'air (fig. 6), suggère de prendre également le chiffre de $2 \cdot 10^{13}$ pour le dard de la décharge torche dans l'air.

On sait [15] que dans les arcs électriques à la pression atmosphérique, du fait de la haute température, il y a très peu d'ions négatifs à côté des électrons. Dans le dard de la décharge torche, il en est certainement de même et on peut donc écrire $n^- = 2 \cdot 10^{13}$ électrons par cm³, et comme le milieu est globalement neutre, $n^+ = 2 \cdot 10^{13}$ ions par cm³.

Il est intéressant maintenant de calculer les concentrations en ions N_2^+ et en ions O_2^+ dont la somme est égale à n^+ .

Nous avons vu que dans la décharge-torche, l'énergie moyenne des électrons est voisine de 30 volts. Si nous nous reportons à une table des sections de choc apparentes pour l'ionisation des gaz [38], nous voyons que pour l'énergie de 30 eV les sections de choc pour l'oxygène et pour l'azote sont respectivement :

$$1,18 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad \text{et} \quad 1,04 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

Ces sections étant très voisines, aux environs de 30 eV, nous pouvons, en première approximation, admettre qu'elles sont égales et que la constante de vitesse de formation des ions oxygène est égale à la constante de vitesse de formation des ions azote.

Si nous écrivons que la vitesse de formation des ions est égale à leur vitesse de disparition, nous avons les deux relations :

$$K(O_2) = \alpha_{O_2}(O_2^+)(n^-)$$

$$K(N_2) = \alpha_{N_2}(N_2^+)(n^-)$$

d'où l'on peut déduire pour l'air :

$$\frac{(N_2^+)}{(O_2^+)} = \frac{4\alpha_{O_2}}{\alpha_{N_2}} = \frac{4 \times 0,6 \cdot 10^{-7}}{5 \cdot 10^{-7}} = 0,48$$

Comme par ailleurs :

$$(N_2^+) + (O_2^+) = (n^+) = 2 \cdot 10^{13} \text{ ions/cm}^3$$

on déduit :

$$(O_2^+) = 1,4 \cdot 10^{13} \text{ ions/cm}^3,$$

$$(N_2^+) = 0,6 \cdot 10^{13} \text{ ions/cm}^3$$

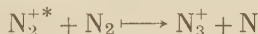
La concentration des ions oxygène est bien plus grande que celle des ions azote. Les vitesses de recombinaison avec dissociation sont donc :

$$\begin{aligned} v_{O_2} &= 0,6 \cdot 10^{-8} \times 1,4 \cdot 10^{13} \times 2 \cdot 10^{13} \\ &= 1,7 \cdot 10^{18} \text{ recombinaisons par seconde} \\ v_{N_2} &= 5 \cdot 10^{-8} \times 0,6 \cdot 10^{13} \times 2 \cdot 10^{13} \\ &= 6 \cdot 10^{18} \text{ recombinaisons par seconde} \end{aligned}$$

Nous avons vu, par les mesures de courant de sonde sur la décharge torche, que la température et la concentration des électrons ne dépendent que peu de la température du gaz. Les vitesses de recombinaison que nous venons de déterminer sont donc valables pour les températures comprises entre 2 000 °K, c'est-à-dire pour le milieu ionisé que constitue le dard de la décharge torche.

Réactions (5) et (6) :

Nous avons vu que les réactions :



ont été envisagées par CERMAK comme processus de formation d'azote atomique à partir de molécules d'azote ionisées et excitées. Ces réactions s'associent à la réaction de recombinaison $N_2^+ + e \longrightarrow N + N$ que nous avons déjà considérée.

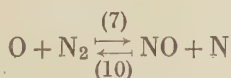
En calculant la concentration en ions N_2^+ d'après les mesures électriques, nous n'avons pas distingué N_2^+ de N_2^{+*} et de ce fait nous avons négligé l'état d'excitation que pouvaient avoir certains ions. Par ailleurs, KOVAR, BEATY et VARNEY [34] ont étudié la vitesse de progression des ions dans l'azote aux températures comprises entre 77 °K et 450 °K, et établi l'existence des ions N_4^+ . Pour les températures supérieures, ils estiment que les ions N_4^+ ne se forment pas à cause de la grande énergie des chocs.

On peut penser par analogie qu'aux températures élevées, les ions N_2^+ ne se forment pas, et assimiler le processus de recombinaison de N_2^{+*} à celui de N_2^+ .

Dans ce cas, nous pouvons négliger les réactions (5) et (6) dans le processus de formation de NO.

Réactions (7) et (10) :

Les deux réactions s'écrivent :



Pour la réaction (7) on a :

$$\begin{aligned}\Delta H &= 76\,000 \text{ cal} \\ \Delta S &= 2,69 \text{ cal/degré}\end{aligned}$$

d'où $K_c = 3,86 \cdot \exp(-76\,000/RT)$

La réaction (7) a été étudiée expérimentalement par ZELDOVICH [41] qui a déterminé la valeur ci-dessous de la constante de vitesse :

$$k_7 = 3,10 \cdot 10^{-9} \exp(-68\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

Cet auteur considère que la valeur de l'énergie d'activation (68 000 cal) est en bon accord avec la variation d'enthalpie de la réaction (47 000 cal), calculée en admettant pour l'enthalpie de dissociation de l'azote l'ancienne valeur : $\Delta H = 170\,000 \text{ cal}$.

GLICK, KLEIN et SQUIRE [24] ont étudié la cinétique de la réaction : $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ dans un tube à onde de choc aux températures comprises entre 2 000 °K et 3 000 °K. Leurs résultats expérimentaux permettent de calculer la constante de vitesse pour la réaction (7) :

$$k_7 = 7,4 \cdot 10^{-11} \exp(-74\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

Les auteurs précédents [24] ont également trouvé un bon accord entre leurs mesures et les valeurs calculées à l'aide de la théorie des vitesses absolues de réaction suivant la formule :

$$k_7 = P \sigma^2 \left[8 \pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \exp(-E^*/RT)$$

Ils ont pris comme diamètre du complexe activé $\sigma = 5 \text{ \AA}$ et comme facteur stérique $P = 0,05$ et obtenu :

$$k_7 = 9,1 \cdot 10^{-11} \exp(-76\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

Pour les températures comprises entre 2 000 °K et 3 000 °K, les deux formules précédentes donnent des valeurs excessivement voisines. Nous retiendrons la formule qui contient le même terme exponentiel que la constante d'équilibre.

$$k_7 = 9,1 \cdot 10^{-11} \exp(-76\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

ou :

$$k_7 = 5,5 \cdot 10^{13} \exp(-76\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

et nous calculerons à partir de la constante d'équilibre :

$$k_{10} = 2,36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

ou :

$$k_{10} = 1,42 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

Cette dernière réaction a donc une grande vitesse et sa mesure expérimentale doit être difficile.

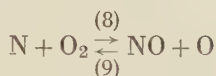
Effectivement, KISTIAKOWSKY et VOLPI [33], par spectrométrie de masse, n'ont pu déterminer qu'une valeur approchée par défaut de la constante de vitesse :

$$k_{10} = 8,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

La valeur calculée ci-dessus est du même ordre de grandeur que cette mesure.

Réactions (8) et (9) :

Les deux réactions s'écrivent :



Pour la réaction (8) on a :

$$\Delta H = - 32\,500 \text{ cal}$$

$$\Delta S = 3,17 \text{ cal/degé}$$

d'où :

$$K_c = 4,85 \exp (32\,500/RT)$$

La réaction (8) a été étudiée par KISTIAKOWSKY et VOLPI [53] à l'aide d'un spectromètre de masse spécial.

La constante de vitesse a été déterminée :

$$k_8 = 3,3 \cdot 10^{-12} \exp (- 6\,200/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

ou :

$$k_8 = 2 \cdot 10^{12} \exp (- 6\,200/RT) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

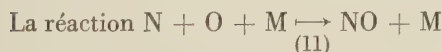
A partir de la constante d'équilibre, on peut calculer :

$$k_9 = 0,68 \cdot 10^{-12} \exp (- 38\,700/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

ou :

$$k_9 = 4,1 \cdot 10^{12} \exp (- 38\,700/RT) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$$

Réaction (11) :



avec

$$\Delta H = - 150\,000 \text{ cal}$$

a été étudiée par HARTECK, REEVES et MANNELLA [29].

Ils ont déterminé une constante de vitesse :

$$k_{11} = 3 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ seconde}^{-1}$$

ou :

$$k_{11} = 1,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ mole}^{-2} \text{ seconde}^{-1}.$$

Nous avons rassemblé dans le tableau XXIV les résultats que nous venons d'obtenir pour toutes les réactions qui peuvent intervenir dans le processus de formation de NO.

TABLEAU XXIV

Constantes de vitesse des réactions élémentaires

(I) Réactions d'amorçage :

- (1) $\begin{cases} \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M} & \text{vitesse: } v_1 \\ k_1 = 0,86 \cdot 10^{-7} \exp(-117\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$
- (2) $\begin{cases} \text{N}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{M} & \text{vitesse: } v_2 \\ k_2 = 0,46 \cdot 10^{-6} \exp(-225\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$
- (3) $\begin{cases} \text{O}_2 + e \longrightarrow \text{O} + \text{O} & \text{vitesse: } v_3 \\ k_3 = 0,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}, \quad v_3 = 1,7 \cdot 10^{18} \text{ molécules cm}^{-3} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$
- (4) $\begin{cases} \text{N}_2 + e \longrightarrow \text{N} + \text{N} & \text{vitesse: } v_4 \\ k_4 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}, \quad v_4 = 6 \cdot 10^{18} \text{ molécules cm}^{-3} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$

(II) Réactions de propagation :

- (7) $\begin{cases} \text{O} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{N} & \text{vitesse: } v_7 \\ k_7 = 9,1 \cdot 10^{-11} \exp(-76\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$
- (8) $\begin{cases} \text{N} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O} & \text{vitesse: } v_8 \\ k_8 = 3,3 \cdot 10^{-12} \exp(-6\,200/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$
- (9) $\begin{cases} \text{O} + \text{NO} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{N} & \text{vitesse: } v_9 \\ k_9 = 0,68 \cdot 10^{-12} \exp(-38\,700/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$
- (10) $\begin{cases} \text{N} + \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O} & \text{vitesse: } v_{10} \\ k_{10} = 2,36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$

(III) Réactions de terminaison.

- (11) $\begin{cases} \text{N} + \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{NO} + \text{M} & \text{vitesse: } v_{11} \\ k_{11} = 3 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$
- (12) $\begin{cases} \text{O} + \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{M} & \text{vitesse: } v_{12} \\ k_{12} = 2,7 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$
- (13) $\begin{cases} \text{N} + \text{N} + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{M} & \text{vitesse: } v_{13} \\ k_{13} = 1,7 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ seconde}^{-1} \end{cases}$

Nous verrons que dans nos conditions expérimentales, la principale réaction de terminaison (12) a une vitesse légèrement supérieure aux vitesses des réactions de propagation. Nous devons donc envisager un processus à chaîne droite courte.

3. VITESSE DE FORMATION DU BIOXYDE D'AZOTE ÉTAT STATIONNAIRE

La vitesse de formation du bioxyde d'azote s'exprime à partir des vitesses des réactions élémentaires par la relation ci-dessous en admettant une chaîne droite courte :

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = v_7 + v_8 - v_9 - v_{10} + v_{11}$$

ou :

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = k_7 (\text{O}) (\text{N}_2) + k_8 (\text{N}) (\text{O}_2) - k_9 (\text{O}) (\text{NO}) - k_{10} (\text{N}) (\text{NO}) + k_{11} (\text{N}) (\text{O}) (\text{M})$$

De plus, nous pouvons écrire que la concentration en atomes d'oxygène et en atomes d'azote reste constante.

$$\frac{d(\text{O})}{dt} = 0 = 2v_1 + 2v_3 - v_7 + v_8 - v_9 + v_{10} - v_{11} - 2v_{12}$$

ou :

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{O})}{dt} = 0 = & 2k_1 (\text{O}_2) (\text{M}) + 2k_3 (\text{O}_2^+) (e) - k_7 (\text{O}) (\text{N}_2) + k_8 (\text{N}) (\text{O}_2) \\ & - k_9 (\text{O}) (\text{NO}) + k_{10} (\text{N}) (\text{NO}) - k_{11} (\text{N}) (\text{O}) (\text{M}) - 2k_{12} (\text{O})^3 (\text{M}) \end{aligned}$$

$$\text{et } \frac{d(\text{N})}{dt} = 0 = 2v_2 + 2v_4 + v_7 - v_8 + v_9 - v_{10} - v_{11} - 2v_{13}$$

ou :

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{N})}{dt} = 0 = & 2k_2 (\text{N}_2) (\text{M}) + 2k_4 (\text{N}_2^+) (e) + k_7 (\text{O}) (\text{N}_2) - k_8 (\text{N}) (\text{O}_2) \\ & + k_9 (\text{O}) (\text{NO}) - k_{10} (\text{N}) (\text{NO}) - k_{11} (\text{N}) (\text{O}) (\text{M}) - 2k_{13} (\text{N})^2 (\text{M}) \end{aligned}$$

Si nous ne considérons que la vitesse initiale de formation de NO, on a en outre $d(\text{NO}) = 0$ et :

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = k_7 (\text{O}) (\text{N}_2) + k_8 (\text{N}) (\text{O}_2) + k_{11} (\text{N}) (\text{O}) (\text{M})$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{O})}{dt} = 0 = & 2k_1 (\text{O}_2) (\text{M}) + 2k_3 (\text{O}_2^+) (e) - k_7 (\text{O}) (\text{N}_2) \\ & + k_8 (\text{N}) (\text{O}_2) - k_{11} (\text{N}) (\text{O}) (\text{M}) - 2k_{12} (\text{O})^2 (\text{M}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{N})}{dt} = 0 = & 2k_2 (\text{N}_2) (\text{M}) + 2k_4 (\text{N}_2^+) (e) + k_7 (\text{O}) (\text{N}_2) \\ & - k_8 (\text{N}) (\text{O}_2) - k_{11} (\text{N}) (\text{O}) (\text{M}) - 2k_{13} (\text{N})^2 (\text{M}) \end{aligned}$$

En négligeant les réactions (2), (11) et (13) qui ont des vitesses très faibles par rapport aux vitesses des autres réactions on peut écrire les deux égalités ci-dessous :

$$\frac{d(O)}{dt} = 0 = 2v_1 + 2v_3 - v_7 + v_8 - 2v_{12}$$

$$\frac{d(N)}{dt} = 0 = 2v_4 + v_7 - v_8$$

d'où l'on déduit les deux relations suivantes :

$$v_1 + v_3 + v_4 - v_{12} = 0$$

$$2v_4 + v_7 - v_8 = 0$$

soit :

$$k_1(O_2)(M) + k_3(O_2^+)(e) + k_4(N_2^+)(e) = k_{12}(O)^2(M)$$

$$2k_4(N_2^+)(e) + k_7(O)(N_2) = k_8(N)(O_2)$$

La vitesse initiale de formation de NO est égale à :

$$\frac{d(NO)}{dt} = k_7(O)(N_2) + k_8(N)(O_2).$$

A partir des deux relations précédentes on peut écrire :

$$\frac{d(NO)}{dt} = 2k_7(N_2) \sqrt{\frac{k_1(O_2)(M) + k_3(O_2^+)(e) + k_4(N_2^+)(e)}{k_{12}(M)}} + 2k_4(N_2^+)(e)$$

$$(O) = \sqrt{\frac{k_1(O_2)(M) + k_3(O_2^+)(e) + k_4(N_2^+)(e)}{k_{12}(M)}}$$

$$(N) = \frac{2k_4(N_2^+)(e) + k_7(O)(N_2)}{k_8(O_2)}$$

Décharge torche.

Dans le cas de la décharge torche dans l'air, pour des températures du milieu gazeux comprises entre 2 000 °K et 3 000 °K, les concentrations moléculaires et ioniques sont rassemblées dans le tableau XXV.

TABLEAU XXV
Concentrations moléculaires et ioniques dans l'air
(exprimées en molécules ou ions par cm³)

Température °K	(O ₂)	(N ₂)	(O ₂ ⁺)	(N ₂ ⁺)	(e)
2 000.....	0,76.10 ¹⁸	2,95.10 ¹⁸	1,4.10 ¹³	0,6.10 ¹³	2.10 ¹³
2 300.....	0,64.10 ¹⁸	2,56.10 ¹⁸	1,4.10 ¹³	0,6.10 ¹³	2.10 ¹³
2 700.....	0,54.10 ¹⁸	2,18.10 ¹⁸	1,4.10 ¹³	0,6.10 ¹³	2.10 ¹³
3 000.....	0,49.10 ¹⁸	1,96.10 ¹⁸	1,4.10 ¹³	0,6.10 ¹³	2.10 ¹³

A partir des valeurs indiquées dans le tableau XXV, nous pouvons calculer les vitesses des réactions élémentaires et les concentrations atomiques. Nous obtenons les quatre tableaux ci-dessous :

TABLEAU XXVI

Vitesses d'amorçage(exprimées en molécules par cm^3 et par seconde)

Température	ν_1 $\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{O} + \text{M}$	ν_2 $\text{N}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{N} + \text{M}$	ν_3 $\text{O}_2^+ + e \rightarrow 2 \text{O}$	ν_4 $\text{N}_2^+ + e \rightarrow 2 \text{N}$
$^{\circ}\text{K}$				
2 000.....	$0,5 \cdot 10^{17}$	$2,4 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{18}$
2 300.....	$1,6 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{18}$
2 700.....	$0,52 \cdot 10^{20}$	$2,7 \cdot 10^{12}$	$1,7 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{18}$
3 000.....	$0,36 \cdot 10^{21}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{18}$

TABLEAU XXVII

Concentrations en atomes dans l'air(exprimées en atomes par cm^3)

Température	(O)	(N)
$^{\circ}\text{K}$		
2 000.....	$2,8 \cdot 10^{16}$	$2,3 \cdot 10^{13}$
2 300.....	$3,3 \cdot 10^{16}$	$2,3 \cdot 10^{13}$
2 700.....	$0,9 \cdot 10^{17}$	$4,5 \cdot 10^{13}$
3 000.....	$2,4 \cdot 10^{17}$	$2,4 \cdot 10^{14}$

TABLEAU XXVIII

Vitesses de propagation(exprimées en molécules par cm^3 et par seconde)

Température	ν_7 $(\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N})$	ν_8 $(\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O})$
$^{\circ}\text{K}$		
2 000.....	$4,2 \cdot 10^{16}$	$1,2 \cdot 10^{19}$
2 300.....	$5,3 \cdot 10^{17}$	$1,25 \cdot 10^{19}$
2 700.....	$1,35 \cdot 10^{19}$	$2,55 \cdot 10^{19}$
3 000.....	$1,3 \cdot 10^{20}$	$1,4 \cdot 10^{20}$

TABLEAU XXIX
Vitesses de terminaison
(exprimées en atomes par cm³ et par seconde)

Température	ν_{11} (N + O + M → NO + M)	ν_{12} (2 O + M → O ₂ + M)	ν_{13} (2 N + M → N ₂ + M)
°K			
2 000.....	0,73 . 10 ¹⁷	0,78 . 10 ¹⁹	3,4 . 10 ¹³
2 300.....	0,73 . 10 ¹⁷	0,93 . 10 ¹⁹	2,8 . 10 ¹³
2 700.....	3,5 . 10 ¹⁷	0,6 . 10 ²⁰	0,92 . 10 ¹⁴
3 000.....	4,2 . 10 ¹⁸	3,7 . 10 ²⁰	2,4 . 10 ¹⁵

Ces résultats confirment les hypothèses simplificatrices que nous avons faites au début de ce paragraphe.

Parmi les réactions d'amorçage, la réaction (2) est négligeable dans tous les cas.

Parmi les réactions de formation de NO, la réaction (11) est négligeable par rapport aux réactions (7) et (8).

Parmi les réactions de terminaison, les réactions (11) et (13) sont négligeables à côté de la réaction (12).

La vitesse de formation de NO est donc égale à :

$$v_{NO} = v_7 + v_8$$

Dans le tableau XXX nous avons rassemblé les résultats obtenus.

TABLEAU XXX
Vitesse de formation de NO (théorique)
(exprimée en molécules par cm³ et par seconde)

Température	$\nu_{10} = \nu_7 + \nu_8$
°K	
2 000.....	1,2 . 10 ¹⁹
2 300.....	1,3 . 10 ¹⁹
2 700.....	3,9 . 10 ¹⁹
3 000.....	2,7 . 10 ²⁰

La relation, que nous avons utilisée pour calculer la vitesse de formation du bioxyde d'azote, peut s'écrire sous la forme ci-dessous :

$$\frac{d(NO)}{dt} = 2k_7 (N_2) \sqrt{\frac{(k_1)(O_2)M}{k_{12}(M)}} + 2k_7 (N_2) \sqrt{\frac{k_3(O_2^+)e + k_4(N_2^+)(e)}{k_{12}(M)}} + 2k_4(N_2^+)(e) - v'$$

Le premier terme fait intervenir les constantes de vitesse des réactions entre atomes et molécules, il correspond à un processus radicalaire de formation de NO. Le deuxième et le troisième terme font intervenir les constantes de vitesse des réactions entre ions et électrons, ils correspondent à un processus purement ionique de formation de NO. v' est un terme correctif dû à l'interaction des processus. Nous pouvons écrire :

$$v_{\text{NO}} = v_{\text{NO (rad.)}} + v_{\text{NO (ion.)}} - v'$$

avec :

$$v_{\text{NO (rad.)}} = 2k_7 (\text{N}_2) \sqrt{\frac{k_1 (\text{O}_2) (\text{M})}{k_{12} (\text{M})}}$$

$$v_{\text{NO (ion.)}} = 2k_7 (\text{N}_2) \sqrt{\frac{k_3 (\text{O}_2^+) (e) + k_4 (\text{N}_2^+) (e)}{k_{12} (\text{M})}} + 2k_4 (\text{N}_2^+) (e)$$

Les valeurs que nous avons utilisées précédemment nous permettent de calculer ces vitesses partielles et de dresser le tableau XXXI.

TABLEAU XXXI

Vitesses partielles de formation de NO
(exprimées en molécules par cm³ et par seconde)

Température	$v_{\text{NO (radicalaire)}}$	$v_{\text{NO (ionique)}}$
°K		
2 000.....	0,66 . 10 ¹⁶	1,2 . 10 ¹⁹
2 300.....	4,4 . 10 ¹⁷	1,3 . 10 ¹⁹
2 700.....	2,5 . 10 ¹⁹	2,1 . 10 ¹⁹
3 000.....	2,6 . 10 ²⁰	4,95 . 10 ¹⁹

Sur la figure 21 nous avons tracé deux courbes qui permettent de comparer la vitesse de formation de NO par le processus radicalaire et la vitesse de formation par le processus ionique.

Au-dessous de 2 600 °K le processus de formation radicalaire est négligeable à côté du processus de formation ionique.

Au-dessus de 2 600 °K le processus de formation radicalaire est dominant.

4. VITESSE DE FORMATION DU BIOXYDE D'AZOTE

COMPARAISON DES RÉSULTATS THÉORIQUES ET DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Essayons d'évaluer la vitesse de formation de NO dans la décharge torche à partir de nos résultats expérimentaux. Il nous faut déterminer tout d'abord le temps de séjour de l'air dans le dard de la décharge torche pour chaque température de fonctionnement. Nous avons déjà vu au chapitre I (3°) que le volume

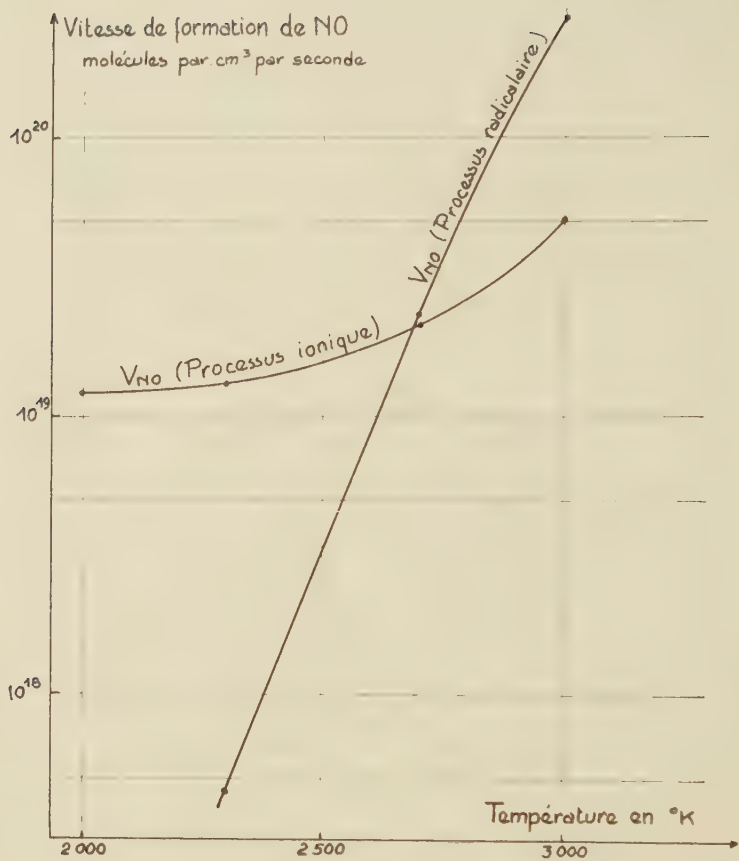


FIG. 21
Vitesse de formation du bioxyde d'azote :
processus ionique et processus radicalaire

du dard est approximativement de 0,5 cm³ et nous avons établi au chapitre I (5°) la correspondance entre la température du dard et le débit d'air, nous pouvons donc dresser le tableau XXXII qui rassemble les résultats qui concernent les essais de la série III (chapitre III, 2°).

TABLEAU XXXII
Vitesse de formation de NO (expérimentale)
(exprimée en molécules par cm³ et par seconde)

Température	Débit d'air	Concentration en NO expérimentale	Temps de séjour	Vitesse de formation
"K	l/h	" "	s	
2 000.....	325	1,45	0,55.10 ⁻²	0,96.10 ¹⁹
2 300.....	280	1,65	0,64.10 ⁻²	0,83.10 ¹⁹
2 700.....	215	2	0,83.10 ⁻²	0,65.10 ¹⁹
3 000.....	175	2,3	1.10 ⁻²	0,56.10 ¹⁹

La vitesse ainsi déterminée est certainement inférieure à la vitesse réelle car nous négligeons les réactions inverses (9) et (10) qui se produisent certainement dans le dard de la décharge torche ou dans les zones de trempe.

Sur la figure 22 nous avons tracé les deux courbes qui permettent de comparer les résultats théoriques et les résultats expérimentaux, et rappelé en pointillé les courbes de la figure 21.

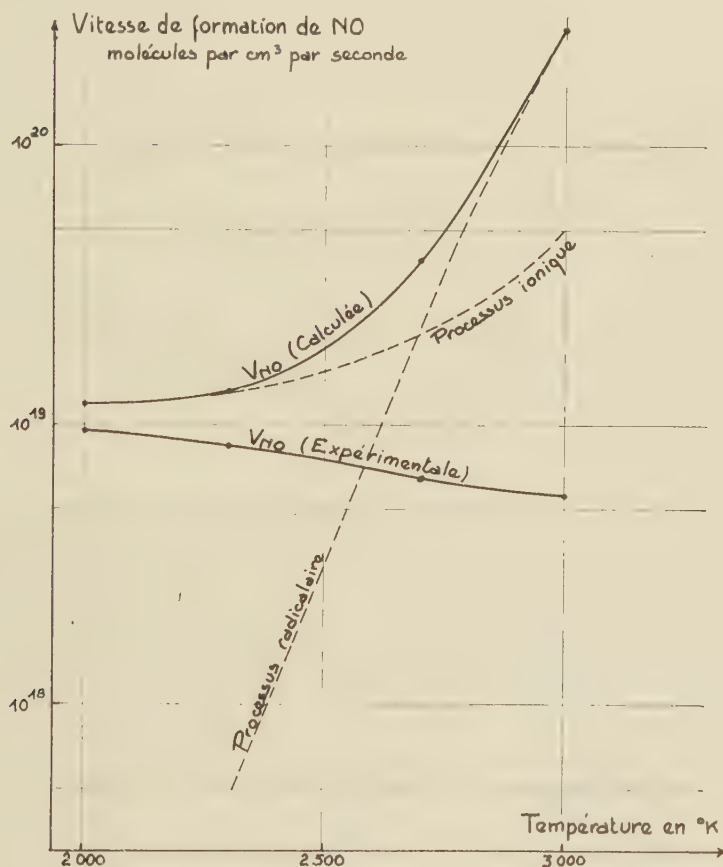


FIG. 22

Vitesse de formation du bioxyde d'azote :
résultats théoriques et résultats expérimentaux

L'accord entre les calculs et l'expérimentation est excellent au-dessous de 2600 °K, mais il est moins bon au-dessus de cette température, sans doute à cause des réactions inverses qui sont d'autant plus importantes que la température est plus élevée. On voit également sur la figure 22, qu'au-dessous de 2600 °K, le processus radicalaire ne peut expliquer seul la formation de NO. (La vitesse calculée doit être supérieure à la vitesse déduite de nos essais.) Ce qui montre la nécessité de faire intervenir un processus de formation ionique.

Des vitesses de réaction, nous pouvons déduire les concentrations en NO qui correspondent aux temps de séjour précédemment déterminées (voir tableau XXXII).

TABLEAU XXXIII
Concentrations en NO dans la décharge torche
(exprimées en molécules par cm³)

Température	Temps de séjour	Concentration en NO	
		Calculs cinétiques	Mesures expérimentales
°K	s		
2 000.....	$0,55 \cdot 10^{-2}$	$0,66 \cdot 10^{17}$	$0,53 \cdot 10^{17}$
2 300.....	$0,64 \cdot 10^{-2}$	$0,83 \cdot 10^{17}$	$0,53 \cdot 10^{17}$
2 700.....	$0,83 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{17}$	$0,54 \cdot 10^{17}$
3 000.....	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{18}$	$0,56 \cdot 10^{17}$

On peut faire les mêmes remarques que précédemment.

5. CONCENTRATION EN BIOXYDE D'AZOTE

COMPARAISON DES RÉSULTATS THÉORIQUES ET DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons déjà écrit au début du paragraphe précédent (tableau XXXII) la variation de la concentration en bioxyde d'azote produit dans la décharge torche, en fonction de la température des gaz dans la décharge torche. Nous pouvons comparer ces concentrations aux valeurs données par les calculs de l'équilibre thermodynamique.

Dans le tableau XXXIV nous avons écrit dans deux colonnes voisines les résultats de nos essais (série III) et les chiffres donnés par VAN BEEK-VISSER [59].

TABLEAU XXXIV
Concentrations en bioxyde d'azote

Température	Concentration en NO	
	Calculs thermodynamiques	Mesures expérimentales
°K	°/o	°/o
2 000.....	0,8	1,45
2 300.....	1,6	1,65
2 700.....	3	2
3 000.....	4,1	2,3

Sur la figure 23 nous avons tracé la courbe I relative à la concentration en bioxyde de l'azote de l'air traité dans la décharge torche (essais de la série III) et la courbe II qui donne la concentration en bioxyde d'azote de l'air en équilibre.

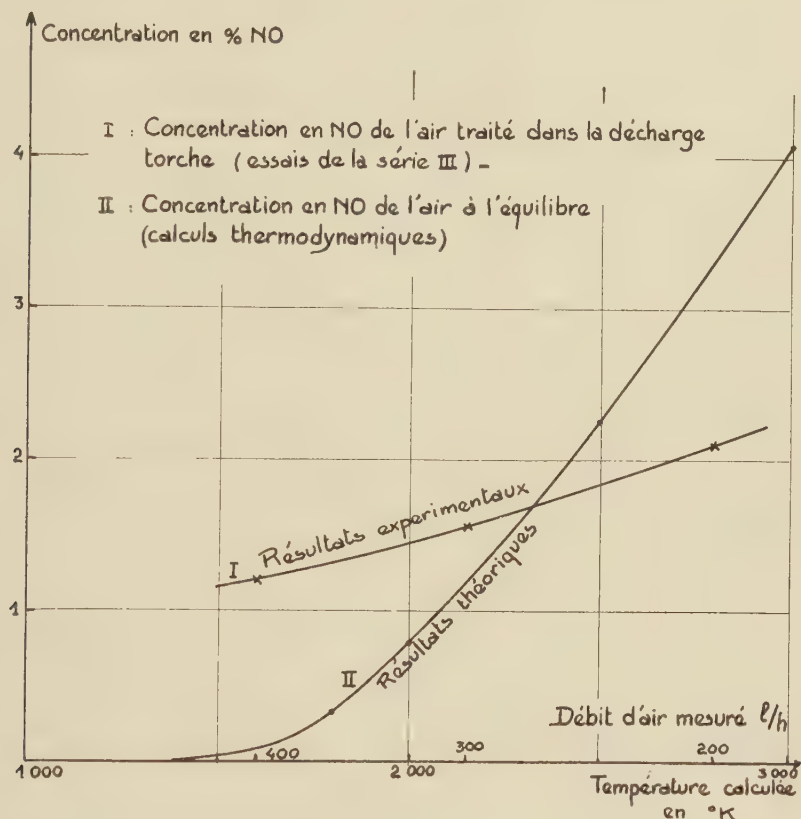


FIG. 23

Concentration en bioxyde d'azote :
résultats théoriques et résultats expérimentaux

Nous voyons qu'au-dessous de 2 300 °K la concentration en NO mesurée est supérieure à la concentration maximum calculée par la thermodynamique et qu'au-dessus de 2 300 °K, la concentration mesurée est inférieure à la concentration calculée.

Les résultats de nos calculs cinétiques sont donc tout à fait en accord avec les calculs thermodynamiques. Au-dessous d'une zone de température comprise entre 2 300 °K et 2 600 °K, la formation de bioxyde d'azote est due principalement aux réactions ioniques.

CONCLUSIONS

Les principaux résultats de notre travail peuvent se résumer par les conclusions suivantes :

I. La décharge torche fournit un milieu à haute température et à grande densité ionique. Dans l'air ou dans l'azote, avec un débit de gaz de l'ordre de 200 litres/h et une puissance dissipée de 200 watts, la température des gaz atteint 2 800 °K et la température des électrons $2 \cdot 10^5$ °K (soit 26 eV). La densité électronique et la densité ionique sont toutes les deux de l'ordre de $2 \cdot 10^{13}$ particules par cm^3 .

Les mesures électriques et les observations spectroscopiques montrent que l'ionisation de l'azote est due à un processus cumulatif ayant comme intermédiaires les molécules d'azote excitées.

Les mesures diélectriques avec cavité résonnante montrent que la constante diélectrique du milieu ionisé est bien inférieure à l'unité, en accord avec la théorie des plasma.

Les raies atomiques de l'azote ne sont pas observées bien que la présence d'atomes d'azote soit certaine dans la décharge torche.

II. Les essais de synthèse du bioxyde d'azote par circulation d'air dans la décharge torche donnent une concentration maximum de 4,7 p. 100 NO et un rendement énergétique maximum de 67,5 g NO_2 par kWh.

Nous avons établi que le rendement est maximum lorsque le débit de gaz est important (de l'ordre de 400 litres/h) et lorsque le montage expérimental assure la traversée effective des zones les plus chaudes par tous les gaz entrants (électrodes perforées).

III. Le mécanisme le plus général de formation du bioxyde d'azote fait intervenir les réactions entre ions, atomes et molécules. Les calculs cinétiques montrent que la vitesse de formation de NO est la somme de deux vitesses partielles : la vitesse du processus radicalaire de formation et la vitesse du processus ionique de formation. Au-dessous de 2 600 °K le processus ionique est dominant tandis qu'au-dessus de 2 600 °K c'est le processus radicalaire (figure 21).

La prédominance du processus ionique, au-dessous de 2 600 °K, est confirmée par la comparaison des mesures expérimentales et des calculs thermodynamiques de l'équilibre à haute température (figure 23).

Dans la décharge torche lorsque les conditions de fonctionnement sont telles que la température est inférieure à 2 000 °K, la présence d'ions permet d'obtenir une concentration en bioxyde d'azote bien supérieure au maximum théorique qui peut se former sous la seule action de la température.

C'est également dans les mêmes conditions que le rendement énergétique de synthèse du bioxyde d'azote dans la décharge torche est le plus élevé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ASAMI (Y.) et HORI (T.). — *Nature* (G.-B.), **144**, 981 (1941).
- [2] BATES (D. R.). — *Phys. Rev.*, **78**, 492 (1950).
- [3] BIONDI (M. A.) et BROWN (S. C.). — *Phys. Rev.*, **76**, 1697 (1949).
- [4] BENSON (S. W.) et AXWORTHY (A. E.). — *J. Chem. Phys.*, **26**, 1718 (1957).
- [5] BRINER (E.) et DURAND (E. L.). — *J. Chim. Phys.*, **7**, 1 (1909).
- [6] BRINER (E.). — *Bull. Soc. Chim.*, **4**, 1325 (1937).
- [7] BRINER (E.), DESBAILLETS (J.) et PAILLARD (H.). — *Helv. Chim. Acta*, **21**, 115 (1938).
- [8] BRINER (E.), DESBAILLETS, RICHARD (F.) et PAILLARD (H.). — *Helv. Chim. Acta*, **22**, 1096 (1939).
- [9] BRINER (E.) et HOFER (H.). — *Helv. Chim. Acta*, **25**, 96 (1942).
- [10] BRINER (E.), HOFER (H.) et KUNDIG (J. J.). — *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1005 (1947).
- [11] BRUMA (M.). — *Thèse*, Paris (1952).
- [12] CERMAK (V.) et HERMAN (Z.). — *J. Chim. Phys.*, **57**, 717 (1960).
- [13] COBINE (J. D.) et WILBUR (D. A.). — *J. Appl. Phys.*, **22**, 835 (1951). — *Electronics*, 92 (1951).
- [14] COBINE (J. D.). — *Gaseous Conductors*, Mac Graw Hill, New-York, 36, 139, 303, 327 (1941).
- [15] COBINE (J. D.). — *Gaseous Conductors*, Mac Graw Hill, New-York, 97 (1941).
- [16] COTTON (W. J.). — *Electrochem. Soc. Preprints*, **91**, **34**, 482 (1947). — *Chem. Eng.*, **54**, 252 (1947).
- [17] CRISTESCU (G.) et GRIGOROVICI (R.). — *Naturwiss.*, **29**, 511 (1941).
- [18] DARROW (K. K.). — *Electrical Phenomena in gases*, Williams et Wilkins, Baltimore (1932).
- [19] DEVINS (J. C.) et BURTON (M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2618 (1954).
- [20] DEWHURST (H. A.). — *J. Phys. Chem.*, **63**, 1976 (1959).
- [21] EYRAUD (C.). — *Thèse*, Lyon (1949).
- [22] FAIRE (A. C.) et CHAMPION (K. S. W.). — *Phys. Rev.*, **113**, 1 (1959).
- [23] GILBERT (N.) et DANIELS (F.). — *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1719 (1948).
- [24] GLICK (H. S.), KLEIN (J. J.) et SQUIRE (W.). — *J. Chem. Phys.*, **27**, 850 (1957).
- [25] GOLDEN (J. A.) et MYERSON (A. L.). — *J. Chem. Phys.*, **28**, 978 (1958).
- [26] GREENBLATT (J. H.) et WINKLER (C. A.). — *Canadian J. Res.*, **B27**, 721 (1949).
- [27] GROTH (W. E.) et OLDENBERG (O.). — *J. Chem. Phys.*, **23**, 729 (1955).
- [28] HARTECK (P.) et DONDES (S.). — *J. Chem. Phys.*, **24**, 619 (1956). — *Proc. 2^a U.N. Int. Conf. Geneva*, **29**, 415 (1958).
- [29] HARTECK (P.), REEVES (R. R.) et MANNELLA (G.). — *J. Chem. Phys.*, **29**, 608 (1958).
- [30] HENRY (J. A.). — *Bull. Soc. Chim. Belges*, **40**, 371 (1931).
- [31] HERRON (J. T.), FRANKLIN (J. L.), BRADT (P.) et DIBELER (V. H.). — *J. Chem. Phys.*, **29**, 230 (1958).
- [32] IMAHORI (K.) et UI (N.). — *J. Chem. Soc. Japan*, **72**, 139 (1951).
- [33] KISTIAKOWSKY (G.B.) et VOLPI (G. G.). — *J. Chem. Phys.*, **27**, 1141 (1957). — *J. Chem. Phys.*, **28**, 665 (1958).
- [34] KOVAR (F. R.), BEATY (E. G.) et VARNEY (R. N.). — *Phys. Rev.*, **107**, 1940 (1957).
- [35] KRONCELB (S.) et STRANBERG (W. P.). — *J. Chem. Phys.*, **31**, 1196 (1959).
- [36] LANCEVIN (P.). — *Ann. Chim. et Phys.*, **28**, 433 (1903).
- [37] MASSEY (H. S. W.) et BURHOP (E. H. S.). — *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 618 (1952).

- [38] MASSEY (H. S. W.) et BURHOP (E. H. S.). — *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 265 (1952).
- [39] MATTHEWS (D. L.). — *Phys. Fluids*, **2**, 170 (1959).
- [40] MITRA (K.). — *The Upper Atmosphere*, The Asiatic Society, Calcutta, (1947).
- [41] MIZUSHIMA (S. I.) et MORINO (Y.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5176 (1950).
- [42] MOCHALOV (K. N.). — *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, **18**, 329 (1938); **20**, 297 (1938). — *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, **13**, 1224 (1939).
- [43] MOCHALOV (K. N.). — *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, **21**, 1299 (1947).
- [44] MOCHALOV (K. N.). — *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, **67**, 241 (1949).
- [45] MOCHALOV (K. N.) et NIKIFOROV (A. J.). BOGONOSSEV (A. S.). — *J. Phys. Exp. Théor. U.R.S.S.*, **20**, 474 (1950).
- [46] MOCHALOV (K. N.). — *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, **24**, 508 (1950). — *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, **94**, 533 (1954).
- [47] NERNST (W.). — *Z. Anorg. Chem.*, **49**, 213 (1906).
- [48] ONYSZCHUK (M.) et WINKLER (C. A.). — *J. Phys. Chem.*, **59**, 368 (1955).
- [49] OUCHI (K.) et TAKAMATSU (T.). — *Sc. Rep. Res. Inst. Tokohu*, **A4**, 203 (1952). — *J. Electrochem. Soc. Japan*, **21**, 376 (1953).
- [50] PARTRIDGE (W. S.), PARLIN (R. B.) et ZWOLINSKY (B. J.). — *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1468 (1954).
- [51] PSHEZHETZKY (S. Y.). — *Sov. Journ. of Atom. Energ.*, **3**, 1189 (1957).
- [52] REEVES (R. R.), MANNELA (G.) et HARTECK (P.). — *J. Chem. Phys.*, **32**, 632 (1960).
- [53] SAYERS (T.) et KERR (L. W.). — 3^e Congresso Internazionale sui Fenomeni d'ionizzazione nei gas, *Rendiconti, Società Italiana di Fisica*, Milano, 908 (1957).
- [54] SCHULER (H.). — *Z. Naturforsch.* **8a**, 251 (1953).
- [55] SCHULTZ (D. L.). — *Proceedings of the International Conference on Ionization Phenomena in Gases*, North Holland, Amsterdam, **2**, 1118 (1960).
- [56] SEMENOV (N. N.). — *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*, Pergamon Press, London, **1**, 146, 218 (1958).
- [57] SHULER (K. E.) et WEBER (J.). — *J. Chem. Phys.*, **22**, 491 (1954).
- [58] TONKS (L.) et LANGMUIR (I.). — *Phys. Rev.*, **33**, 195 (1929).
- [59] VAN BEEK-VISSER (E.). — *J. Chem. Phys.*, **29**, 1358 (1958).
- [60] VARNEY (R. N.). — *J. Chem. Phys.*, **23**, 866 (1955).
- [61] VETTER (K.). — *Z. Elektrochem.*, **53**, 369 (1949).
- [62] VOZDVIZHENSKY (G. S.) et SHAPOSHNIKOVA (N. A.). — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **27**, 1269 (1954).
- [63] WANSBROUGH-JONES. — *Proc. Roy. Soc., (G.-B.)*, **A127**, 511 (1930).
- [64] WENTINK (T.), SULLIVAN (J. O.) et WRAY (K. L.). — *J. Chem. Phys.*, **29**, 231 (1958).
- [65] WIENER (J.) et BURTON (M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5815 (1953).
- [66] WINKLER (C. A.) et SCHIFF (H. I.). — *Farad. Soc. Disc.*, **13**, 5588 (1952).
- [67] ZABOLOTSKY (T. B.). — *La Science chimique et l'Industrie U.R.S.S.*, **6**, 680 (1956).
- [68] ZABOLOTSKY (T. B.). — *Izv. Vost. Fil. Ak. Nauk. U.R.S.S.*, **1**, 70 (1957).
- [69] ZELDOVICH (J.). — *Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, **21**, 577 (1956).
- [70] ZILITINKEVICH (S. I.). — *Revue de Téléphonie et de Télégraphie U.R.S.S.*, **9**, 652 (1928).
- [71] ZWOLINSKY (B.), ANDERSEN (H.) et PARLIN (R.). — *Chem. W.* **14**, 40 (1952).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES CATALYSEURS D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE

Vu et approuvé :

Paris, le 19 avril 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH



